

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**  
**PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

**Marija Joskić**

**OBRADA OTPADNE VODE ŠEĆERANE MIKROFILTRACIJOM**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, prosinac, 2015.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek  
Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju  
Katedra za kemiju i ekologiju  
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

### Diplomski sveučilišni studij procesno inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Prehrambena tehnologija

**Nastavni predmet:** Tehnologija vode i obrada otpadnih voda

**Tema rada** je prihvaćena na X. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2014./2015. održanoj 14. srpnja 2015.

**Mentor:** doc. dr. sc. *Mirna Habuda-Stanić*

**Pomoć pri izradi:** *Nikola Maravić*, mag. ing. techn.

### Obrada otpadne vode šećerane mikrofiltracijom

*Marija Joskić, 253-DI*

**Sažetak:** Novi propisi za zaštitu okoliša te sve veća ekološka osviještenost potrošača, kao i povećanje zahtjeva tržišta potaknuo je različite industrije za nalaženje novih tehnika za obradu otpadnih voda. Industrija šećera, jedan od najvećih zagađivača okoliša, stvara značajne količine otpadnih voda koje karakterizira visoki udio suspendiranih tvari, koloida i molekula velike molekularne mase. Jedan od učinkovitih načina rješavanja problematike otpadnih voda industrije šećera je primjena membranske tehnologije. U ovom radu ispitana je mogućnost pročišćavanja otpadne vode iz šećerane mikrofiltracijom pri čemu permeat prolazi kroz membranu i postaje dostupan za recikliranje i ponovnu uporabu u procesu proizvodnje šećera. Mikrofiltracija efluenta se provodila primjenom cijevnih keramičkih membrana s veličinom pora od 200 nm, pri transmembranskom tlaku u rasponu od 1 do 3 bara i protoku efluenta od 50 do 150 L/h. Pri tome je primijenjen statički mješač u cilju stvaranja turbulencija i poboljšanja fluksa permeata. Fluks permeata je kontinuirano praćen tijekom mikrofiltracije, a fluks postignut nakon 90 minuta mikrofiltracije kretao se između 50 i 70 L/m<sup>2</sup>h. Primjenom mikrofiltracije pri pročišćavanju otpadnih voda industrije šećera postignuto je smanjenje mutnoće do 99%, smanjenje KPK do 20%, smanjenje vodljivosti do 20%, dok je cjelokupna količina suspendiranih čestica bila uklonjena.

**Ključne riječi:** Keramička membrana, mikrofiltracija, industrija šećera, otpadna voda

**Rad sadrži:** 66 stranica  
33 slika  
7 tablica  
27 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

### Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

- |  |               |
|--|---------------|
| 1. doc. dr. sc. <i>Dajana Gašo-Sokač</i>   | predsjednik   |
| 2. doc. dr. sc. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> | član-mentor   |
| 3. doc. dr. sc. <i>Maja Molnar</i>         | član          |
| 4. doc. dr. sc. <i>Natalija Velić</i>      | zamjena člana |

**Datum obrane:** 9. prosinca 2015.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek  
Faculty of Food Technology Osijek  
Department of Applied Chemistry and Ecology  
Subdepartment of Chemistry and Ecology  
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

### Graduate program process engineering

**Scientific area:** Biotechnical sciences

**Scientific field:** Food technology

**Course title:** Water and wastewater treatment technology

**Thesis subject** was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. X. held on July 15, 2015.

**Mentor:** *Mirna Habuda-Stanić*, PhD, assistant prof.

**Technical assistance:** *Nikola Maravić*, M. Sc. Tech.

### Treatment of wastewater from sugar refineries by microfiltration

*Marija Joskić*, 253-DI

**Summary:** New environmental regulations and the increasing ecological awareness of consumers, as well as increasing market demand have encouraged the industry to find new techniques for wastewater treatment. The sugar industry, one of the largest emitter of environmental pollutants, is creating significant amounts of wastewater that is characterized by high amount of suspended solids, colloids and high molecular weight materials. One of the effective ways of solving the problem of wastewater in the sugar industry is the application of membrane technology. In this paper is examined the possibility of purification of the wastewater from sugar industry with microfiltration whereby permeate passes through the membrane and becomes available for recycling and reuse in the process of sugar production. Microfiltration of the effluent is accomplished using tubular ceramic membranes with a pore size of 200 nm, the transmembrane pressure in the range of 1 to 3 bar and a flow rate of the effluent from 50 to 150 L/h. Therefore a static mixer was used in order to create turbulence and improve the permeate flux. Permeate flux was continuously monitored during the microfiltration and after 90 minutes of microfiltration it reached 50 to 70 L/m<sup>2</sup>h. Due to microfiltration of the wastewater from the sugar industry, there was achieved a decrease in turbidity by 99%, reduction in COD of up to 20%, reducing the conductivity to 20%, while the suspended particles were totally removed.

**Key words:** Ceramic membrane, microfiltration, sugar industry, wastewater

**Thesis contains:** 66 pages  
33 figures  
7 tables  
27 references

**Original in:** Croatian

### Defense committee:

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. <i>Dajana Gašo-Sokač</i> , PhD, prof.   | chair person |
| 2. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> , PhD, prof. | supervisor   |
| 3. <i>Maja Molnar</i> , PhD, prof.         | member       |
| 4. <i>Natalija Velić</i> , PhD, prof.      | stand-in     |

**Defense date:** December, 9, 2015

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Mirni Habudi-Štanić na trudu, razumijevanju i pomoći tijekom izrade diplomskog rada.

Također zahvaljujem asistentu Nikoli Maraviću na pomoći i savjetima kojima mi je uvelike pomogao.

Posebno zahvaljujem svojim roditeljima, braći i sestrini što su mi omogućili studiranje i bili najveća potpora tijekom studiranja.

Veliko hvala i mojim prijateljicama na velikoj podršci i što su život u Osijeku učinile posebnim.

## Sadržaj

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. MEMBRANSKI PROCESI .....</b>	<b>5</b>
2.1.1. Princip i postupci membranske filtracije .....	6
2.1.2. Podjela membranskih procesa .....	8
2.1.3. Mikrofiltracija.....	10
2.1.4. Tipovi membrana i membranskih modula.....	12
<b>2.2. FENOMENI PRI MEMBRANSKIM SEPARACIJSKIM PROCESIMA .....</b>	<b>13</b>
2.2.1. Prijenos mase pri membranskim separacijskim procesima .....	13
2.2.2. Karakterizacija membranskih separacijskih procesa .....	15
2.2.3. Fenomen polarizacije koncentracije i začepljivanja membrana.....	18
<b>2.3. OTPADNE VODE INDUSTRIJE ŠEĆERA .....</b>	<b>21</b>
2.3.1. Otpadna voda: definicija i stanje .....	21
2.3.2. Opći opis proizvodnje šećera .....	22
2.3.3. Karakteristike otpade vode iz industrije šećera .....	25
2.3.4. Tretman otpadnih voda industrije šećera .....	26
2.3.5. Mjesta potrošnje vode.....	29
2.3.6. Pokazatelji zagađenja.....	33
2.3.7. Mjere za smanjenje zagađenja i odlaganja otpadnih voda .....	35
<b>2.4. ZAKONSKI PROPISI O ISPUŠTANJU OTPADNIH VODA .....</b>	<b>36</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>38</b>
<b>3.1. ZADATAK.....</b>	<b>39</b>
<b>3.2. MATERIJALI I METODE .....</b>	<b>39</b>
3.2.1. Metode ispitivanja otpadne vode industrije šećera .....	39

3.2.2. Metode ispitivanja permeata i retentata pri mikrofiltraciji .....	41
3.2.3. Mikrofiltracija.....	41
3.2.4. Čišćenje membrane .....	45
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>46</b>
4.1. Vrijednosti fluksa destilirane vode i permeata otpadne vode šećerane.....	47
4.2. Vrijednosti fluksa permeata otpadne vode šećerane tijekom mikrofiltracije.....	49
4.3. Vrijednosti KPK, mutnoće, suspendiranih tvari i vodljivosti u polaznom uzorku, retentatu i permeatu .....	54
<b>5. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>60</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>63</b>

### **Popis oznaka, kratica i simbola**

BPK <sub>5</sub> ,	Biokemijska potrošnja kisika
KPK	Kemijska potrošnja kisika
MF	Mikrofiltracija
NF	Nanofiltracija
RO	Reverzna osmoza
UF	Ultrafiltracija
TMP	Transmembranski tlak

## **1. UVOD**



Postupci pročišćavanja otpadnih voda su brojni, što je naručito vidljivo iz popisa tzv. „najboljih dostupnih tehnologija“ (*engl. Best Available Technologies, BAT*) primjenjivih u zaštiti okoliša u prehrambenoj industriji te najboljih dostupnih tehnologija u obradi otpadnih voda i otpadnih plinova u kemijskoj industriji koje je publicirala Komisija Europske Unije. (<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>, 2014). Kao jedna od mogućnosti koje preporučuje navedeni dokument je i primjena tehnika membranske separacije.

Membranske separacijske metode omogućuju separaciju čestica, kao i spojeva različitih molekularnih masa iz napojnih tokova u ovisnosti o veličini pora membrane pri čemu membrana ima ulogu sita. Prema veličini pora na separacijskoj membrani, membranski separacijski procesi se dijele na mikrokrofiltraciju, ultrafiltraciju, nanofiltraciju i reverznu osmozu. Čestice i spojevi se tijekom membranske separacije razdvajaju na osnovu njihovih molekularnih masa i razlike tlaka kao pogonske sile. Prilikom izvođenja membranske separacije napojna otopina se dovodi do površine membrane radi razdvajanja komponenata. Čestice koje su manje od otvora pora membrana prolaze kroz membranu i taj tok koji prolazi kroz membranu naziva se permeat, dok se frakcija zadržana na membrani naziva koncentrat ili retentat (Šereš i sur., 2015).

Industrija šećera proizvodi velike količine otpadne vode i predstavlja ozbiljan ekološki problem zbog visoke koncentracije organskih tvari, intenzivne obojenosti i prisutnosti fenolnih spojeva. Ispuštanje obojenog i nepročišćenog efluenta može dovesti do smanjenja prodora sunčeve svjetlosti u rijekama i potocima što smanjuje fotosintetsku aktivnost i koncentraciju otopljenog kisika uzrokujući štetu i poremećaje u vodnoj cjelini u koju se ispušta.

Primjena membranske tehnologije pokazala se kao uspješan predtretman za otpadne vode. Glavni nedostatak ove tehnologije je kontinuirano smanjenje fluksa permeata uzrokovano polarizacijom koncentracije i onečišćenjem membrane. Vrijednost fluksa destilirane vode tijekom mikrofiltracije je vrlo visoka, ali tijekom separacije čestica kroz membranu vrijednost fluksa naglo opada što je uzrokovano stvaranjem gela na površini membrane.

Začepljenje membrane posljedica je adsorpcije suspendiranih i koloidnih čestica na površini membrane, kao i adhezije i taloženja otopljenih tvari na površini i/ili u porama membrane. Začepljenje membrane se ne može izbjeći, no primjenom određenih tehnika moguće je

osigurati poboljšani fluks permeata. Zanimljiva tehnika je uporaba statičkih promotora turbulencije. Statički promotori turbulencije izazivaju sekundarne tokove i nestabilnosti te značajno poboljšavaju fluks u usporedbi s klasičnim *cross-flow* procesom.

U ovom radu bit će prikazani rezultati pročišćavanja otpadne vode industrije šećera dobiveni primjenom mikrofiltracije, odnosno primjenom keramičke membrane nove generacije s veličinom pora od 200 nm i statičkog promotora turbulencije. Tijekom mikrofiltracije praćen je fluks permeata te vrijednost sljedećih parametara: KPK, suspendirane čestice, pH vrijednost, vodljivost te mutnoća u polaznom uzorku, permeatu i retentatu.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### 2.1. MEMBRANSKI PROCESI

Upotreba membrana odnosno membranske filtracije, zauzela je posljednjih nekoliko desetljeća vrlo važno mjesto u tehnologiji vode i danas se upotrebljava za velik broj procesa obrade vode. Membranska filtracija polako istiskuje u praksi do sada dominantne tehnologije flokulacije, ionske izmjene i druge zahvaljujući mnogo boljim tehnološkim karakteristikama kao što su kvaliteta obrađene vode, jednostavnost procesa, sposobnost obrade različitih tipova voda, smanjena upotreba kemikalija, smanjenje dimenzija postrojenja itd. Povećanje broja i kapaciteta membranskih postrojenja stalno raste pa se s pravom može reći da su membranski procesi budućnost tehnologije obrade vode.

Membranski procesi kao metoda separacije su relativno novi procesi jer su prije 30 - 40 godina bili smatrani tehnološki i ekonomski nezanimljivima. Iako poznavanje principa membranske filtracije seže daleko u povijest, šira upotreba membrana ograničena je na posljednjih 40 godina. Membrane su našle svoju prvu široku primjenu nakon 2. svjetskog rata u Njemačkoj za filtraciju vode za piće. U periodu od 1960. do 1980. godine membrane su postupno ulazile u tehnologiju vode, prvo kao proces za desalinaciju morske vode, ali uskoro i za mnoge druge procese (Mijatović i Matošić, 2008).

Važno je napomenuti da se pri membranskim filtracijama u pravilu vodeni medij razdvaja na dva dijela, permeat ili dio koji je prošao kroz membranu i koncentrat ili retentat odnosno dio vode u kojem zaostaju koncentrirane otopljene tvari. Iako je u tehnologiji vode koristan dio uglavnom permeat koji predstavlja profiltriranu vodu, prema cilju separacije membranski procesi mogu se podijeliti na procese koje služe za:

- pročišćavanje (uklanjanje nečistoća, npr. uklanjanje soli ili organskih tvari iz vode),
- koncentriranje (željena komponenta u smjesi je prisutna u niskoj koncentraciji pa se otapalo treba ukloniti i komponentu koncentrirati, npr. koncentriranje arome voćnih sokova),
- odjeljivanje (smjesa treba biti razdvojena u dva ili više željenih dijelova, npr. razdvajanje komponenti sirutke u tehnologiji mlijeka),

- posredovanje pri reakciji (provođenje kemijske ili biokemijske reakcije s kontinuiranim odvođenjem produkta kroz membranu da bi se povećala brzina reakcije, npr. membranski bioreaktor za obradu otpadnih voda) (Mijatović i Matošić, 2008).

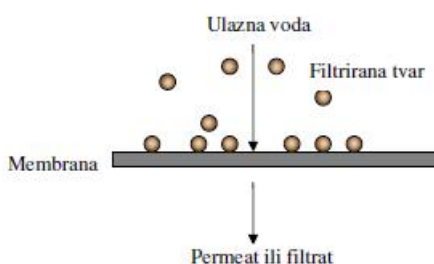
### 2.1.1. Princip i postupci membranske filtracije

Sam princip membranske filtracije je vrlo jednostavan. Membrana predstavlja barijeru odnosno tanak sloj koji razdvaja dvije tekuće faze (fluida) i omogućava selektivni transport tvari kroz membranu djelovanjem pogonske sile. Odjeljivanje čestica odvija se zbog njihove međusobne razlike u veličini, obliku i kemijskoj strukturi zbog kojih membrana jedne propušta, a druge ne. Energija, odnosno pokretačka sila koja razdvaja čestice, uglavnom je razlika tlaka između medija s dvije strane membrane, ali može biti i razlika električnog potencijala, razlika u temperaturi ili razlika koncentracije. U većini membranskih procesa u tehnologiji vode razlika tlaka predstavlja pokretačku silu membranske separacije, a razlika tlaka naziva se transmembranski tlak. Potrebno je naglasiti da membrana nikad ne može potpuno odvojiti čestice iz smjese, ali u mnogim slučajevima i primjenama razdvajanje je vrlo blizu potpunom (Mijatović i Matošić, 2008; Pozderović, 2013).

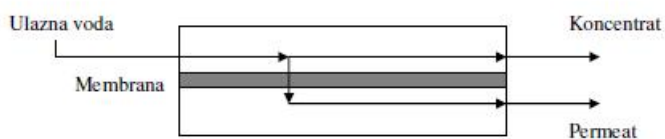
Razlikuju se dva osnovna postupka membranske filtracije, a to su statička tzv. *dead-end* filtracija i dinamička tzv. *cross-flow* filtracija. Kod prvog tipa filtracije dobavna tekućina struji okomito na površinu membrane. Na površini membrane se stvara filterski kolač ili talog koji dovodi do začepjenja membrane i povećanja otpora protoka permeata kroz membranu. Nakon određenog vremena začepljena membrana se čisti od nataloženih nečistoća ili mijenja novom. Ova filtracija je pogodna kada je filterski medij relativno skup, a membrana relativno jeftina jer brzo dolazi do začepjenja membrane, ali se iskoristi sav medij (Mijatović i Matošić, 2008; Pozderović, 2013).

Kod dinamičke ili *cross-flow* filtracije dio vode se profiltrira kroz membranu, a dio vode s filtriranom tvari zaostaje nakon filtracije i predstavlja otpadnu vodu. Dio vode koji prođe kroz membranu naziva se filtrat ili permeat, a dio koji se profiltrira koncentrat ili retentat. Pri ovoj filtraciji dobavna tekućina struji uzdužno po površini membrane odnosno tangencijalno, a

permeat struji poprečno. Osnovni princip *cross-flow* filtracije je da brzina strujanja dobavne tekućine na membrani mora biti dovoljno velika da se održavaju turbulentni uvjeti strujanja, koje ujedno smanjuje taloženje filtrirane tvari na površini membrane. Da bi se to postiglo brzina strujanja dobavne tekućine na membrani mora biti 4 – 8 m/s. Kontinuiranim odvođenjem koncentrata koji sa sobom odnosi filtriranu tvar, značajno se smanjuje stvaranje filtracijskog kolača na membrani i time produžuje period rada filtera između dva pranja. Tangencijalna filtracija se zato upotrebljava kod procesa gdje je filterski medij relativno jeftin, a membrana skupa. Da bi do prolaska medija kroz membranu uopće došlo treba postići razliku tlakova što se obično postiže postavljanjem odgovarajuće pumpe na cjevovodu ulazne vode i prigušivanjem ventila na izlazu koncentrata da bi se unutar modula stvorio tlak koji će potjerati permeat kroz membranu (Mijatović i Matošić, 2008; Pozderović, 2013).

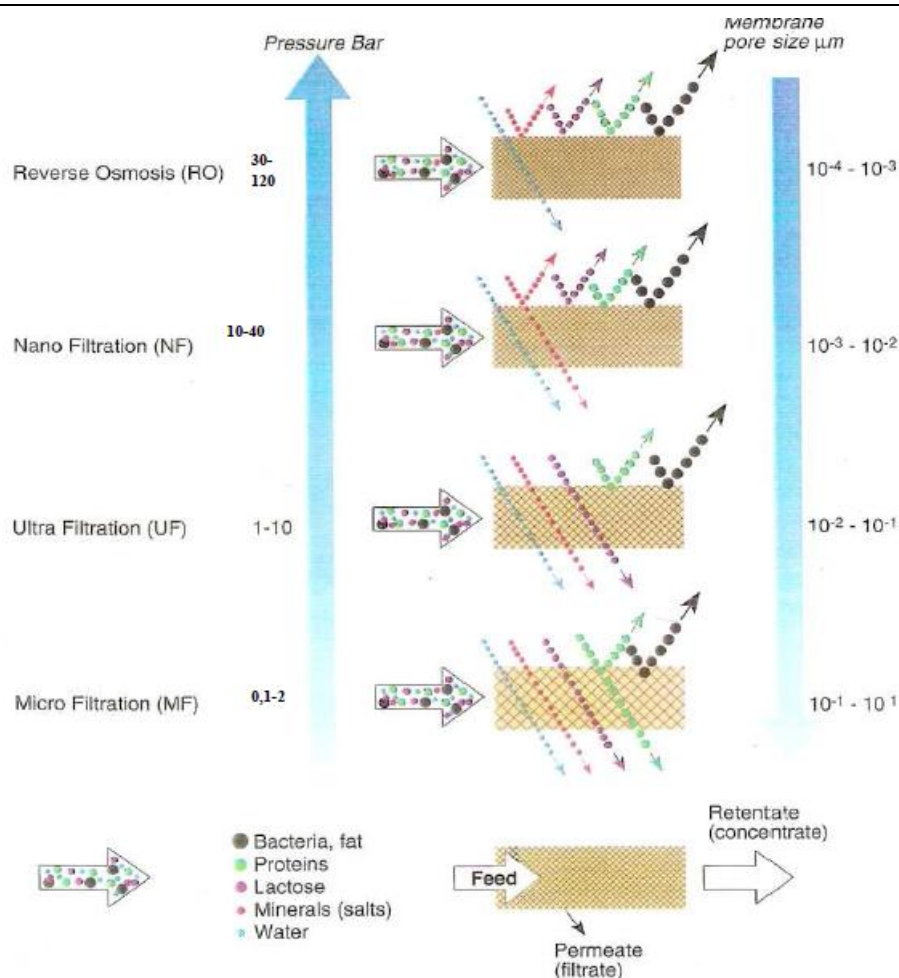


**Slika 1** Klasična ili *dead-end* filtracija (Mijatović i Matošić, 2008)



**Slika 2** Tangencijalna ili *cross-flow* filtracija (Mijatović i Matošić, 2008)

Primjena procesa membranske filtracije prvenstveno ovisi o veličini čestica koje treba izdvojiti iz sirove vode (**Slika 3**).



**Slika 3** Veličine čestica koje uklanjaju membranski procesi (Pozderović, 2013)

Kako je prikazano i na **Slici 3** razlikuju se četiri postupka separacije membranama: reverzna osmoza (RO), nanofiltracija (NF), ultrafiltracija (UF) i mikrofiltracija (MF) (Gulić, 2003).

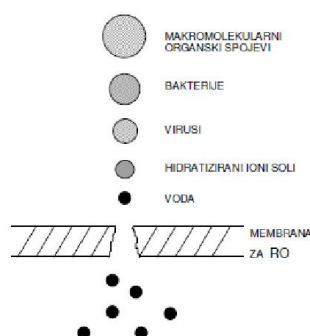
### 2.1.2. Podjela membranskih procesa

Osnovna razlika između reverzne osmoze, nanofiltracije, ultrafiltracije i mikrofiltracije je vrsta upotrijebljenih membrana, odnosno veličina njihovih pora te tlak koji je potrebno primijeniti da bi došlo do uspješnog razdvajanja komponenti u nekom sustavu. Za navedene membranske separacijske postupke veličina pora opada od mikrofiltracije do reverzne osmoze, a time raste radni tlak budući da je hidrodinamički otpor sve veći.

Dvije posebnosti obilježavaju filtraciju i mikrofiltraciju u odnosu na ultrafiltraciju, nanofiltraciju i reverznu osmozu. U tijeku djelovanja filtracije i mikrofiltracije kemijska se

svojstva otopine ne mijenjaju dok se u tijeku druga tri postupka odvajanje u tekućini otopljene tvari odražava na promjenu kemijskog potencijala i uzrokuje stvaranje gradijenta povratne (retro)difuzije odvojenih tvari. Stanje ravnoteže postiže se zaustavljanjem procesa povratne difuzije odnosno djelovanjem tlaka na filtrat. Kod stanja ravnoteže razlika tako prouzročenog tlaka u sustavu naziva se osmotski tlak sustava. Pokusima je utvrđeno da što je molekula manja to je osmotski tlak, prouzročen istom razlikom koncentracije veći (Gulić, 2003).

Kod reverzne osmoze kroz semipermeabilnu membranu prolazi samo otapalo odnosno voda, a ne prolaze ioni i molekule što je vidljivo iz **Slike 3**. Zbog značajnog osmotskog tlaka kojeg u otopini razvijaju ioni i manje organske molekule potrebno je primijeniti visoki tlak da bi se nadvladao osmotski tlak. Veličina primijenjenog tlaka iznosi od 30 do 120 bara, a veličina pora membrana je od 0,1 do 1 nm. U prehrambenoj industriji reverzna osmoza se koristi za koncentriranje otopina soli i organskih tvari te demineralizaciju vode, a u današnje vrijeme reverzna osmoza primjenjuje se i pri pročišćavanju otpadnih voda, osobito industrijskih (Tušar, 2009; Pozderović, 2003).



**Slika 4** Veličina čestica otopljenih tvari i pora membrane za RO (Mijatović i Matošić, 2008)

Princip separacije kod NF i RO je isti, a se navedena dva postupka razlikuju po veličini pora membrana i veličini molekula koje se zadržavaju na membrani. Kod nanofiltracije na membrani se zadržavaju veće molekule kao što su šećeri monosaharidi i disaharidi, a veličina pora membrana je od 1 nm do 10 nm (**Slika 3**). Nanofiltracijske membrane imaju veće pore i veću propusnost od membrana za reverznu osmozu pa je potrebno primijeniti manji procesni tlak koji se kreće u rasponu od 10 do 40 bara. Nanofiltracija se koristi za



pročišćavanje i djelomičnu demineralizaciju vode te za koncentriranje otopina kiselina i šećera (Pozderović, 2003).

Ultrafiltracija je membranski proces kod kojeg se na membrani zadržavaju makromolekule i koloidi, a kroz membranu prolazi otapalo (voda), anorganske soli i manje organske molekule dok se molekule čija je molekularna masa veća od 500 zadržavaju na membrani. Veličina pora kod ultrafiltracijskih membrana je između 10 i 100 nm, a radni tlak koji se primjenjuje je od 1 do 10 bara. Suspendirane čestice i makromolekule na membrani se zadržavaju na principu sita, što znači ako su veće od pora membrana da ne prolaze kroz membranu. Ultrafiltracija se u prehrambenoj industriji koristi za koncentriranje otopina makromolekula kao što je u mljekarstvu koncentriranje proteina sirutke i obranog mlijeka, za pročišćavanje otpadnih voda, za bistrenje voćnih sokova i alkoholnih pića (Pozderović, 2003).

Pri pročišćavanju otpadnih voda, navedeni postupci se isključivo primjenjuju kada je potrebno postići visoki stupanj pročišćavanja vode pri čemu je neophodna prethodna primjena jednostavnijih i/ili konvencionalnih postupaka pročišćavanja otpadnih voda. Općenito reverzna osmoza i nanofiltracija primjenjuju za uklanjanje iona iz vode, a ultrafiltracija i mikrofiltracija za odvajanje makromolekula i mikročestica (Tedeschi, 1997).

Kvaliteta vode dobivena primjenom membranskih separacijskih procesa, čak pročišćavanjem i najzagađenijih otpadnih voda, može biti veoma visoka, tako da se one mogu ponovno koristiti kako u industrijske svrhe tako čak i za piće (Mitrović i sur., 1980).

### **2.1.3. Mikrofiltracija**

Mikrofiltracija je membranski proces najbliži konvencionalnoj filtraciji. Kroz membranu prolazi otapalo (voda), otopljene anorganske i organske molekule i manje makromolekule (proteini), a na membrani se zadržavaju veće makromolekule, čestice i mikroorganizmi koji su veći od 0,1  $\mu\text{m}$ . Kao i kod ultrafiltracije mehanizam zadržavanja čestica na membrani se bazira na principu sita. Molekule koje se zadržavaju na membrani kao i kod UF imaju veliku molekularnu masu pa je njihov osmotski tlak zanemariv i nije potrebno primijeniti visoki tlak za svladavanje osmotskog tlaka. Radni tlak kod mikrofiltracije je od 0,1 do 2 bara, a veličina pora membrana je od 0,1 do 10  $\mu\text{m}$  (Pozderović, 2003).

Ultrafiltracija i mikrofiltracija se razlikuju po veličini pora na membrani, visini radnog tlaka, veličini čestica koje se zadržavaju na membrani i protoku permeata. Protok permeata je direktno proporcionalan primijenjenom tlaku, ali ovisi i od polarizaciji koncentracije i začepljenju membrane (stvaranje taloga na membrani). Slično kao kod UF dolazi do značajne polarizacije koncentracije otopljene tvari i do vrlo čestog začepljenja membrana. Začepljenje membrana uzrokovano je karakteristikama medija koji se filtrira, a koji kod MF može imati značajnu količinu nečistoća, suspendiranih tvari i slično (Mijatović i Matošić, 2008; Pozderović, 2013).

Najvažniji problem kod mikrofiltracije je opadanje protoka permeata tijekom filtracije uslijed polarizacije koncentracije i začepljenja membrane uslijed taloženja čestica na površini i u porama membrane. Osim toga, protok permeata se može smanjiti i adsorpcijom otopljenih tvari na polarne grupe tvari membrane, što se može izbjeći izborom odgovarajućih materijala membrane. Membrana se regenerira povremenim pranjem i ispiranjem otopinama lužina i kiselina (Pozderović, 2003).

Mikrofiltracija se koristi u različitim granama industrije pa i u prehrambenoj industriji za separaciju čestica većih od 0,1  $\mu\text{m}$ , odnosno za separaciju koloida, suspenzija i emulzija. Koristi se za hladnu sterilizaciju i bistrenje pića i napitaka (voćni sokovi, vino, pivo) i farmaceutskih preparata, pročišćavanje tehnoloških voda, prekidanje fermentacije te za pročišćavanje otpadnih voda. Mikrofiltracija se također često upotrebljava za uklanjanje čestica pri proizvodnji ultra čiste vode za potrebu elektroničke industrije gdje se kombinira s RO i ionskom izmjenom na miješanom filtru. Značajna je upotreba mikrofiltracije i u biotehnologiji gdje se ista koristi za odvajanje mikrobih stanica pri biotehnološkim fermentacijama, biokonverzijama i slično (Mijatović i Matošić, 2008; Pozderović, 2013).

Mikrofiltracijske membrane su značajno jeftinije od ostalih tipova membrana kod membranskih filtracija. Zbog veličine pora omogućuju velike fluksove vode kroz membranu, pa su i u pogledu produktivnosti znatno ispred ostalih. Zbog toga se mogu češće zamjenjivati u procesima gdje je obrađivani medij dovoljno skup. Zbog toga se često za MF koristi kao klasična filtracija bez nastanka koncentrata uz česte zamjene membranskih filtara (Mijatović i Matošić, 2008).

### 2.1.4. Tipovi membrana i membranskih modula

Membrane se mogu proizvesti od velikog broja materijala, a najčešće su to organski polimeri te pojedini anorganski materijali poput keramike. U praksi su ipak najviše zastupljene polimerne membrane (Mijatović i Matošić, 2008).

Polimeri od kojih se najčešće izrađuju membrane su celuloza i derivati celuloze, poliamidi, polisulfoni, vinilni polimeri, polietilen i elastomeri. Polimeri za izradu membrana moraju imati sposobnost što većeg propuštanja otapala, što veći faktor separacije prema filtriranoj tvari, te mehaničku i kemijsku otpornost i to ponajprije prema sredstvima za čišćenje membrana (Mijatović i Matošić, 2008; Pozderović, 2013).

Membrane od anorganskih materijala imaju veliku termičku, kemijsku i mehaničku otpornost, a primjenjuju se za ultrafiltraciju i mikrofiltraciju. Anorganski materijali koji se koriste za izradu membrana su keramika, staklo i metal, od čega se u praksi najviše koristi keramika zbog otpornosti na visoke temperature i kemijsko razaranje. Ipak, keramičke membrane su sa stanovišta cijene i ekonomske isplativosti znatno skuplje pa se koriste uglavnom u slučajevima kada primjena polimernih membrana nije iz nekog razloga moguća (Mijatović i Matošić, 2008; Pozderović, 2013).

Membrane se izrađuju u obliku poroznih cjevčica malog promjera i male debljine stijenke kao i u obliku višeslojnih folija (Gulić, 2003).

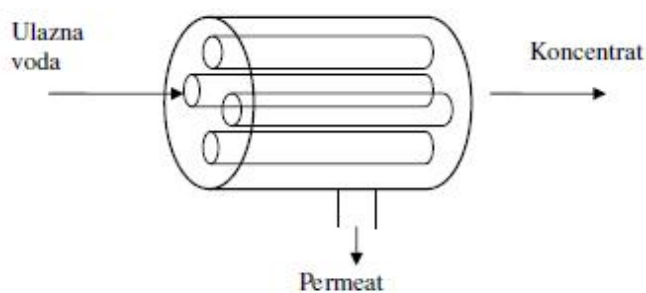
Membrane se nakon proizvodnje slažu u membranske module koji se sastoje od same membrane, kućišta, nosača membrane te sustava za dovod vode i odvod permeata i koncentrata. S obzirom na izvedbu, postoji više vrsta membranskih modula od kojih su najvažniji:

- modul sa spiralnim namotajem,
- filter preša,
- modul sa šupljim vlaknima i
- cijevni modul.

Izvedba spiralnog namotaja i filter preše upotrebljava membrane u obliku ploče, a cijevni i modul sa šupljim vlaknima membrane u obliku cjevčica ili vlakana. Razlika između membrana

koje upotrebljavaju membrane u obliku cjevčica je u promjeru samih membranskih vlakana. Promjer membranskih vlakana je tako  $> 10$  mm za cijevne membrane, a od 0,1 do 10 mm za modul sa šupljim vlaknima (Mijatović i Matošić, 2008).

Na **Slici 5** je prikazan cijevni modul kojeg koristimo i u eksperimentalnom dijelu ovog rada. Ulazna voda kod cijevnog modula uvijek ulazi u unutrašnjost cjevčice i filtrira se kroz stijenku prema van te se kao permeat odvodi kroz kućište na plaštu dok koncentrat izlazi na suprotnom kraju modula. Membrane načinjene od keramike gotovo uvijek se proizvode kao cijevni modul. Membranska površina po iskorištenom prostoru odnosno gustoća pakiranja membrana je ovdje najmanje i iznosi otprilike  $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$  (Mijatović i Matošić, 2008; Pozderović, 2013).



**Slika 5** Cijevni modul (Mijatović i Matošić, 2008)

## 2.2. FENOMENI PRI MEMBRANSKIM SEPARACIJSKIM PROCESIMA

### 2.2.1. Prijenos mase pri membranskim separacijskim procesima

Za opisivanje prijenosa mase tijekom membranskih separacijskih procesa razvijeni su brojni matematički modeli koji se mogu svrstati u dvije grupe (Maljah, 2009):

- fenomenološke (makroskopski pristup) i
- modele na bazi mehanizma prijenosa mase na mikroskopskom nivou.

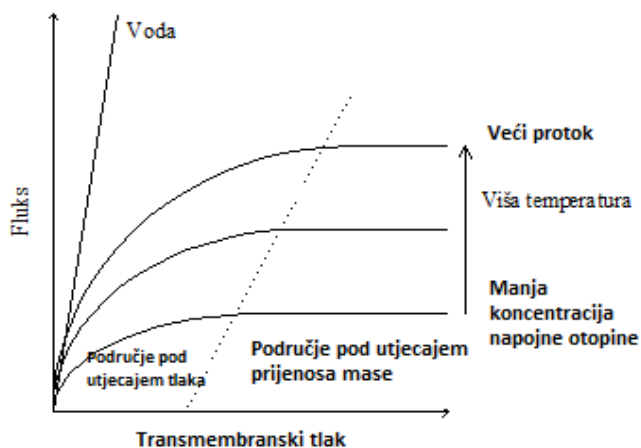
Prema fenomenološkim modelima prienos mase promatra se na makroskopskom nivou. Oni ne daju objašnjenje o mehanizmima prijenosa kemijskih vrsta i otapala, o njihovim interakcijama s membranom, kao ni o parametrima strukture membrane (poroznost, sadržaj vode, adsorpcijske karakteristike). S obzirom na to da se membrana uzima kao

diskontinuirano područje između dvije uniformne faze nije potrebno poznavanje strukture membrane. Ovakvim pristupom dobivaju se podaci o fenomenima prijenosa mase kroz membrane, ali ne i informacije o molekulskim procesima koji se pri tome događaju. Pomoću ovih modela ipak se mogu izvoditi odgovarajući eksperimenti koji uključuju i proračune.

Drugi model podrazumijeva poznavanje mehanizama transporta kemijskih vrsta, kao i njihovih interakcija s membranom. Omogućuje primjenu membrane za specifične procese, a na njima su zasnovani modeli na bazi mehanizma transporta. Navedene informacije se dobivaju ispitivanjem strukture membrane i postavljanjem modela na bazi mehanizma prijenosa mase kroz membrane.

Ovakvim pristupom se dolazi do kvantitativnih izraza koji definiraju vezu između fluksa i pogonske sile. Ovi modeli vrijede za određene vrste i strukture membrane (Maljah, 2009).

Za karakterizaciju membranskih separacijskih procesa neophodno je pratiti fluks permeata za čije predviđanje je razvijeno više teorijskih modela. Glavni problem prilikom modeliranja fluksa tijekom mikrofiltracije je nemogućnost preciznog modeliranja fenomena koji se događa blizu površine membrane (Maravić, 2013).



**Slika 6** Korelacije radnih parametara i protoka (Maravić, 2013)

Uobičajena pretpostavka je da pod idealnim uvjetima Hagen–Poiseuille zakon protjecanja kroz kanale daje najbolji opis protjecanja fluida kroz mikroporozne membrane. Pod idealnim uvjetima podrazumijeva se uniformna raspodjela pora istih veličina, zanemarljiva polarizacija koncentracije, odsustvo začepljenosti membrane, laminaran protok kroz pore, konstantna

gustoća fluida, protjecanje newtonovskih fluida i nezavisnost protoka o vremenu. Prema spomenutom modelu, fluks je direktno proporcionalan primijenjenom transmembranskom tlaku, a obrnuto je proporcionalan viskozitetu. Viskoзитet se prvenstveno održava na željenoj vrijednosti pomoću sastava napojne otopine i temperature. Prema tome, povišenje temperature ili povećanje transmembranskog tlaka bi trebalo povećati protok (Maljah, 2009).

Utjecaj transmembranskog tlaka na fluks pri niskom tlaku, maloj koncentraciji i visokim brzinama protjecanja napojne otopine (kada je utjecaj polarizacije koncentracije minimalan) je takav da je veličina fluksa uvjetovana razlikom tlakova. Fluks prestaje biti linearno zavisn od tlaka pri većim vrijednostima tlaka zbog stvaranja gel-polarizacije. Nezavisnost od tlaka se javlja pri nižim tlakovima kada je protok manji ili kada je koncentracija napojne otopine visoka. Područje nezavisno od tlaka je pod utjecajem prijenosa mase i opisuje se teorijom filma (Đilas, 2014).

### 2.2.2. Karakterizacija membranskih separacijskih procesa

Za matematičku interpretaciju membranskih procesa koriste se različiti parametri. Parametri koji se najčešće koriste su fluks permeata, stupanj ugušćivanja, permeabilnost, selektivnost i koeficijent zadržavanja.

Fluks permeata predstavlja volumen permeata profiltriran kroz jedinicu površine membrane u jedinici vremena i izražava se sljedećom jednadžbom:

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad (1)$$

gdje je:

$J$  –fluks permeata [ $L/m^2h$ ],

$V$  –volumen permeata [ $L$ ],

$A$  –površina membrane [ $m^2$ ] i

$t$  – vrijeme istjecanja permeata [ $h$ ].

Stupanj ugušćivanja je veličina koju je važno pratiti tijekom šaržnih membranskih procesa. To je bezdimenzionalna veličina čija vrijednost ukazuje u kojoj mjeri se smanjuje volumen retentata u odnosu na napojnu otopinu i izražava se sljedećom jednadžbom:

$$VCF = \frac{V_0}{V_R} \quad (2)$$

gdje je:

$VCF$  – stupanj ugušćivanja [L/L],

$V_0$  – volumen napojne otopine [L] i

$V_R$  – volumen retentata [L].

Permeabilnost membrane se često upotrebljava kao drugi pojam za produktivnost membrane. Permeabilnost predstavlja količinu komponente koja pod utjecajem jedinične pogonske sile prođe kroz površinu membrane u jedinici vremena i izražava se sljedećom jednačbom:

$$P = \frac{V}{t \cdot A \cdot \Delta P} \quad (3)$$

gdje je:

$P$  – permeabilnost određene komponente [L/h m<sup>2</sup>Pa],

$V$  – volumen permeata [L],

$t$  – proteklo vrijeme [h],

$A$  – površina membrane [m<sup>2</sup>] i

$\Delta P$  – transmembranski tlak [Pa].

Selektivnost membrane je sposobnost membrane za separaciju različitih komponenata. U praksi se mjeri hidraulička permeabilnost (jednačba 4) i koeficijent zadržavanja membrane (jednačba 5). Hidraulička permeabilnost membrane može se eksperimentalno odrediti u odsustvu razlike osmotskih tlakova i predstavljena je jednačbom:

$$L_p = \frac{J_v}{\Delta P} \quad (4)$$

gdje je:

$L_p$  – hidraulička permeabilnost membrane [L/m<sup>2</sup>hPa],

$J_v$  – fluks vode [L/m<sup>2</sup>h] i

$\Delta P$  – transmembranski tlak [Pa].

Važno je da se hidraulička permeabilnost membrane mjeri na membrani s ujednačenim

porama pri relativno niskom transmembranskom tlaku. To pomaže da se izbjegne vremenska zavisnost mjerene hidrauličke permeabilnosti membrane i da se minimizira mogućnost promjena izazvane transmembranskim tlakom, kao što su učvršćivanje (spajanje) testirane membrane.

Koeficijent zadržavanja mjerilo je sposobnosti membrane da spriječi prolaz komponenata kroz membranu, a definira se u odnosu na jednu od komponenti otopine:

$$R_i = \frac{C_i^n - C_i^p}{C_i^n} \cdot 100 \quad (5)$$

gdje je:

$R_i$  – koeficijent zadržavanja [%],

$i$  – oznaka komponente,

$C_i^n$  – koncentracija komponente  $i$  u napojnoj otopini [g/L] i

$C_i^p$  – koncentracije komponente  $i$  u permeatu [g/L].

Za eksperimentalno određivanje koeficijenta zadržavanja važno je da se mikrofiltracija izvodi pod uvjetima zanemarljive koncentracije polarizacije. Naime, permeabilnost otapala veća je od permeabilnosti komponenata, tako da su koncentracije komponenata u graničnom sloju i na površini membrane od strane napojne otopine veće u odnosu na koncentracije u masi napojne otopine. Uslijed pojave koncentracije polarizacije koeficijent zadržavanja definiran jednadžbom 5, predstavlja prividni koeficijent zadržavanja. Stvarni koeficijent zadržavanja se definira jednadžbom :

$$R_i^{stv} = \frac{C_i^m - C_i^p}{C_i^m} \cdot 100 \quad (6)$$

gdje je:

$R_i^{stv}$  – stvarni koeficijent zadržavanja [%],

$C_i^m$  – koncentracija komponente  $i$  na površini membrane sa strane napojne otopine [g/L],

$C_i^p$  – koncentracije komponente  $i$  u permeatu [g/L].

Iskorištenje membranskog procesa je udio vode u ukupnoj ulaznoj vodi koji se profiltrira kroz



membranu. Ovisi o karakteristikama procesa, cijeni vode koja se filtrira, a kreće se između 30 – 80% za većinu membranskih procesa. Računa se prema jednadžbi:

$$Y = \frac{Q_p}{Q_u} \quad (7)$$

gdje je:

$Q_p$  – protok permeata [L/h],

$Q_u$  – protok ulazne vode [L/h].

### 2.2.3. Fenomen polarizacije koncentracije i začepljivanja membrana

Tijekom membranske filtracije dolazi do opadanja fluksa permeata uslijed nagomilavanja različitih komponenti na površini membrane. Ova pojava može biti posljedica dva fenomena, a to su polarizacija koncentracije i povećana količina nečistoća na membrani. Osnovna karakteristika membranskih procesa je selektivni transport kroz membranu tako da permeabilnost različitih komponenata kroz membranu nije ista (Maravić, 2013).

Polarizacija koncentracije predstavlja akumulaciju čestica na površini membrane što ima za posljedicu smanjenje fluksa permeata, a događa se u slučaju različite permeabilnosti otopljenih tvari i otapala u membrani i to na graničnom sloju u blizini membrane. Ako vrijednost polarizacije koncentracije poraste znatno iznad 1 biti će značajno smanjen protok permeata kroz membranu. Važno je da je polarizacija koncentracije ( $M$ ) što manja (Maravić, 2013; Pozderović, 2013).

Povećanje koncentracije na površini membrane može dovesti do prezasićenja i kristalizacije. Osim toga ako tekućina sadrži tvari koje želiraju (pektin, proteini) može doći do stvaranja gela na površini membrane kao sekundarne membrane (Pozderović, 2013).

$$M = \frac{C_m}{C_b} \quad (8)$$

gdje je:

$M$  – polarizacija koncentracije,

$C_m$  – koncentracija tvari na membrani [g/L],

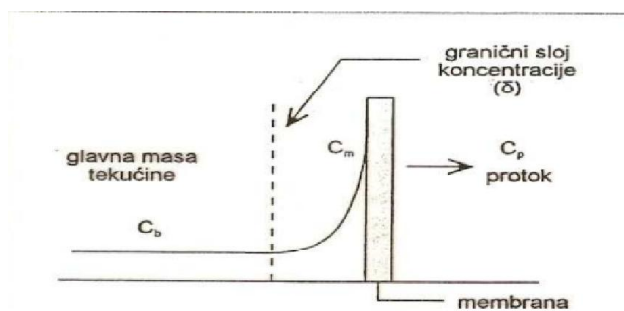
$C_b$  – koncentracija tvari u dobavnoj struji [g/L].

Kod mikrofiltracije otapalo brže prolazi kroz membranu od otopljenih tvari pa je

koncentracija otopljenih tvari na površini membrane i u graničnom sloju veća od koncentracije u masi otopine, a to dovodi do otpora pri prijenosu mase kroz membranu. Utjecaj polarizacije koncentracije na mikrofiltraciju je velik, a razlog tome je mali koeficijent prijenosa mase (Maravić, 2013).

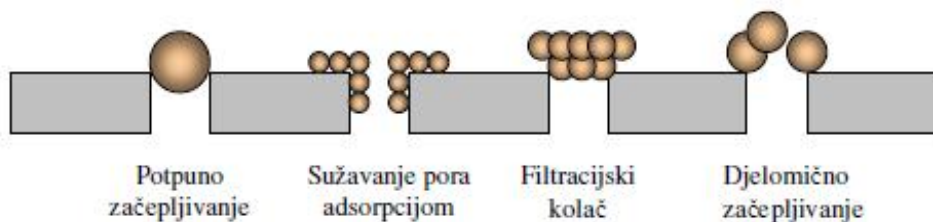
Polarizacije koncentracije ovisi o uvjetima strujanja na membrani, protoku permeata, zadržavanju molekula i čestica u retentatu odnosno na membrani i o viskozitetu otopine.

Polarizacija koncentracije se povećava porastom viskoziteta i povećanjem protoka permeata, a manja je kod većeg prolaza otopljenih tvari kroz membranu odnosno manjeg zadržavanja otopljene tvari u retentatu. Povećanjem polarizacije koncentracije smanjuje se protok permeata (Pozderović, 2013).



**Slika 7** Shematski prikaz polarizacije koncentracije (Pozderović, 2013)

Začepeljivanje membrane predstavlja taloženje ili akumulaciju suspendiranih, odnosno koloidnih čestica na površini membrane, kao i kristalizaciju, taloženje ili adsorpciju otopljenih tvari na površini i/ili u porama membrane. To je ireverzibilan proces koji za razliku od polarizacije koncentracije ovisi samo o vremenu. Ove pojave dovode do smanjenja fluksa permeata i/ili do povećanja zadržavanja otopljenih tvari na membrani te do povećanja tlaka pri filtraciji (Maravić, 2013; Mijatović i Matošić, 2008).



**Slika 8** Mehanizam začepeljivanja (Mijatović i Matošić, 2008)

Kod membranskih separacijskih procesa je teško odrediti relativan utjecaj polarizacije koncentracije i začepljenosti membrane, obzirom da oba fenomena teže smanjenju fluksa. Kod mikrofiltracijskih sustava početno opadanje fluksa je najčešće posljedica brzog adsorbiranja i taloženja otopljenih tvari i čestica (začepljenje membrane) na/u membranu, a zatim fluks dostiže određenu konstantnu vrijednost. Ovakvo opadanje fluksa može trajati od nekoliko minuta do nekoliko sati zavisno od materijala membrane, sastava napojne otopine i radnih parametara (Đilas, 2014).

Opadanje fluksa kroz membranu može se djelomično izbjeći tangencijalnim protjecanjem napojne otopine kroz modul, promjenom radnih parametara za postojeću opremu, promjenom parametara otopine (npr. promjena vrijednosti pH), tretmanom ili zamjenom membrane te uvođenjem dodatnih postupaka (predfiltracija). Začepljenje membrane se otklanja zaustavljanjem procesa i čišćenjem membrane kemijskim sredstvima (Maravić, 2013).

Radi smanjenja začepljenja membrane i efekta polarizacije koncentracije, a sve u cilju dobivanja većeg fluksa permeata tijekom ultrafiltracije kao i mikrofiltracije, razvijene su brojne metode. Većina od njih su hidrodinamičke metode kojima se poboljšava prijenos mase na površini membrane, kao i povratni transport zadržanih otopljenih tvari i čestica od površine membrane prema masi otopine. U ovu grupu spadaju metode za izazivanje nestacionarnog protjecanja kroz modul i izazivanje turbulentnog strujanja da bi se povećalo miješanje slojeva otopine u blizini membrane i na taj način spriječilo stvaranje gradijenta koncentracije. To se postiže ugradnjom promotora turbulencije u membranske module koji pospješuju turbulenciju toka vode (Mijatović i Matošić, 2008; Maljah, 2009).

Začepljenje membrane nečistoćama je veoma kompleksan fenomen u vezi kojeg ne postoje jedinstveni znanstveni stavovi, a koji, kao i interakcije membrana - otopljene tvari, zahtijevaju još niz dugotrajnih istraživanja (Šereš, 2008).

## 2.3. OTPADNE VODE INDUSTRIJE ŠEĆERA

### 2.3.1. Otpadna voda: definicija i stanje

Opće prihvaćena definicija otpadne vode je da su to sve potencijalno onečišćene tehnološke, sanitarne, oborinske i druge vode (NN 153/09, 63/11, 130/11, 53/13, 14/14). Ona nastaje uporabom vode iz raznovrsnih vodoopskrbnih sustava za određene namjene, pri čemu dolazi do promjena njenih prvotnih značajki i to fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških. U općem slučaju otpadna voda je onečišćena otopljenim i neotopljenim organskim i anorganskim tvarima i mikroorganizmima (Tušar, 2004).

Usporedno s urbanizacijom i razvojem industrije rasla je količina i stupanj zagađenosti otpadnih voda, a time i štete koje u recipijentu, odnosno u ekosistemu u cjelini, nastaju uslijed ispuštanja otpadnih voda. Varijacije u količini i zagađenosti, naročito industrijskih otpadnih voda, kao i činjenice da jako malo tvornica ima identične procese proizvodnje, ukazuju na neophodnost utvrđivanja količina i karakteristika otpadnih voda kao osnovnog koraka prilikom koncipiranja tehnologije i opreme za prihvaćanje, pročišćavanje i ispuštanje otpadnih voda.

Da bi se zaštitio recipijent, odnosno izvorišta vode, otpadna voda se mora pročistiti prije ispuštanja u okoliš. Kvaliteta otpadne vode koja se može ispuštati u recipijent regulira svaka zajednica odgovarajućim standardima. Standardi se formuliraju na osnovu niz parametara kao što su boja, mutnoća, pjena, ulja i masti, BPK, KPK, pH, itd. Za dimenzioniranje i procjenu performansi postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda nije dovoljno znati samo koncentracije, već i količine zagađenja koje se unose u vodu, odnosno opterećenje vode (Gaćeša i Klašnja, 1994).

Tehnološki procesi industrija međusobno su veoma različiti, pa se i otpadne vode iz pojedinih industrija veoma razlikuju po svom sastavu. U načelu se te otpadne vode mogu podijeliti biološki razgradive (npr. iz nekih prehrambenih industrija) i biološki nerazgradive (npr. iz kemijske, metalne industrije).

U praksi se otpadne vode iz industrije odvođe istim sustavom kanala s kućanskom otpadnom vodom. Opterećenje industrijskim otpadnim vodama izražava se i „ekvivalentom stanovnika“ (ES) izračunatim prema pokazatelju  $BPK_5$  što često ne odgovara stvarnom stanju jer u

otpadnim vodama pojedinih industrija ima tvari koje ometaju biokemijske procese te bi u slučaju industrijskih voda opterećenje vode i potrošnju kisika izraziti pokazateljem kemijske potrošnje kisika (KPK) (Tušar, 2004).

Organsko opterećenje zagađenja, koja se ispušta iz jedne prosječne tvornice bez pročišćavanja otpadnih voda ekvivalentan je zagađenju koje proizvodi od oko 80.000 ekvivalent stanovnika. No, s dobro koncipiranim mjerama smanjenja zagađenja u procesu proizvodnje moguće je znatno smanjiti onečišćenje industrijskih voda i dovesti u granice koje odgovaraju opterećenju koje proizvodi 1 500 – 11 000 ES (Benak i sur., 1978).

### 2.3.2. Opći opis proizvodnje šećera

Proces proizvodnje šećera se sastoji od prerade šećerom bogatih biljaka. Iz ekonomskih razloga danas je u svijetu uglavnom prihvaćena proizvodnja šećera iz repe i šećerne trske. Imajući u vidu klimatske uvjete u našoj zemlji šećer se proizvodi za sada isključivo iz repe.

Osnovne sirovine u proizvodnji šećera su šećerna repa, vapnenac, koks, gorivo i voda. Glavni produkti su rafinirani šećer, rezanci i melasa. Prosječna potrošnja sirovine, odnosno prosječna količina proizvoda po jedinici očišćene sirove repe prikazana je u **Tablici 1**.

**Tablica 1** Prosječna potrošnja sirovine i količina proizvoda po jedinici očišćene repe (Benak i sur., 1978)

Sirovina ili gotov proizvod	Po jedinici repe
Vapnenac	40 kg/t
Gorivo	$6,9 \times 10^5$ kcal/t
Prosječna potrošnja vode	9 150 l/t
Suhi rezanci	50 kg/t
Šećer	130 kg/t
Melasa	50 kg/t
Količina otpadne vode	8 780 l/t

Tehnološki postupak proizvodnje šećera iz šećerne repe uglavnom je kontinuirani postupak, a odvija se po fazama procesa koje su međusobno povezane u tehnološku cjelinu. Pored

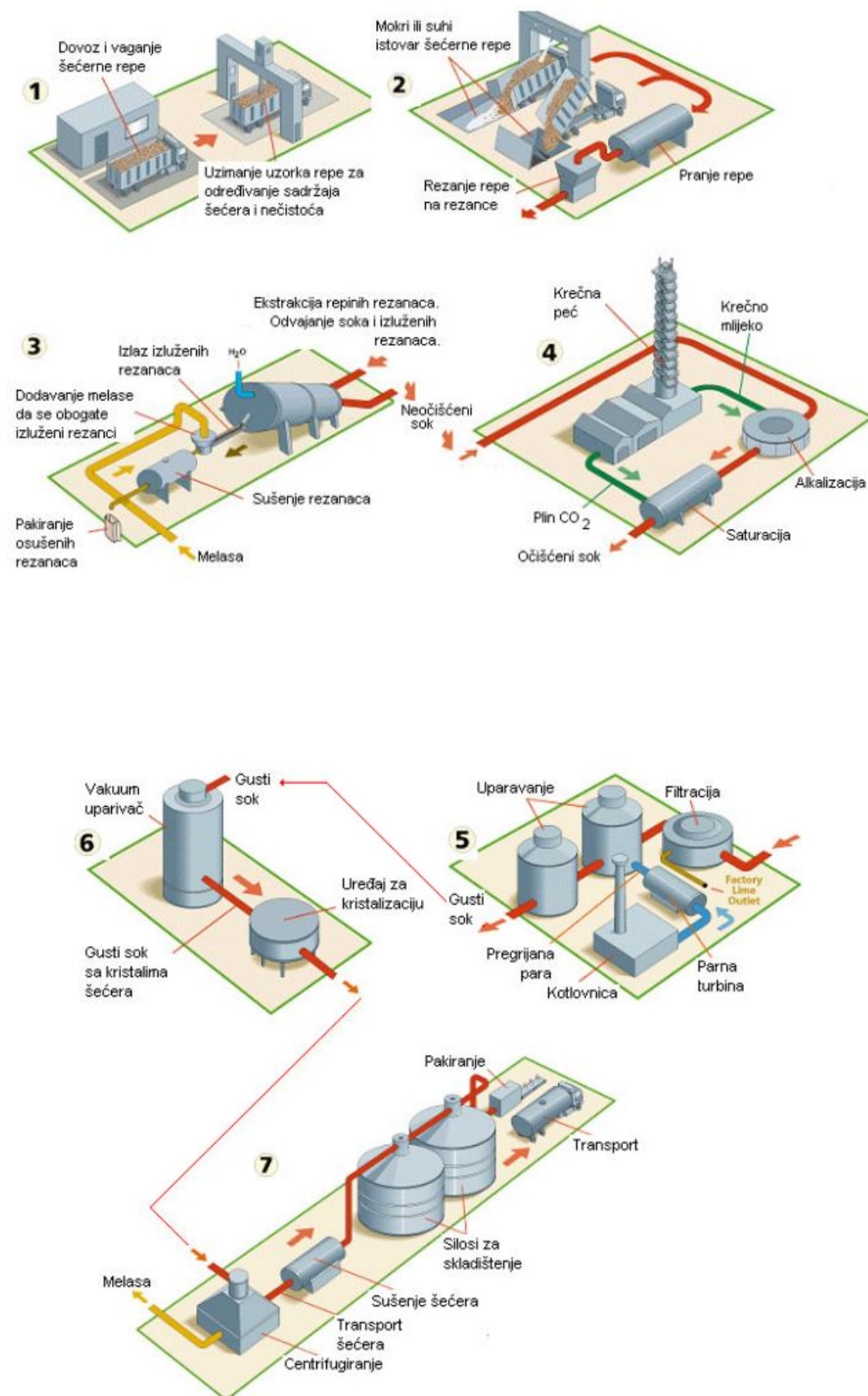
osnovnog tehnološkog procesa proizvodnje šećera, tehnologija se sastoji i od pomoćnih operacija u pogonima za proizvodnju energije, pomoćnih materijala i nusproizvoda.

Osnovni tehnološki postupak proizvodnje šećera može se podijeliti u šest faza:

- pripreme repe za ekstrakciju (pranje, čišćenje i rezanje repe),
- ekstrakcije šećera iz repinih rezanaca difuzijom,
- čišćenja difuznog soka defekacijom i saturacijom,
- koncentriranja i uparavanje rijetkog soka,
- kristalizacija saharoze i
- dorada kristalnog šećera.

Pomoćnih pogona vezani za proces proizvodnje šećera:

- pogon za proizvodnju pare i električne energije,
- pogon za proizvodnju krečnog mlijeka i saturacijskog plina i
- pogon za doradu izluženih rezanaca (Šubarić i sur., 2011).



Slika 9 Shema proizvodnje šećera iz šećerne repe (Šubarić i sur., 2011)

### 2.3.3. Karakteristike otpade vode iz industrije šećera

Proizvodnja šećera iz šećerne repe je karakteristična po velikoj potrebi za vodom. Da ne postoji redovna praksa u šećerana da se voda recirkulira potrošnja vode bi bila jako velika, ali se zahvaljujući recirkulacijskim krugovima u šećerani svodi na daleko manju vrijednost. Primjerice, za ukupnu potrošnju vode od 15 m<sup>3</sup>/t prerađene repe potrošnja svježe vode je samo 0,25 - 0,4 m<sup>3</sup>/t, a u suvremenim tvornicama čak i manja, oko 0,1 m<sup>3</sup>/t što ukazuje da se ovom tehnikom postižu ogromne uštede u potrošnji vode i u količini nastalih otpadnih voda, a što prati odgovarajuće uštede u troškovima osiguravanja svježe vode i troškovima pročišćavanja otpadnih voda (Dalmacija, 2011).

Zbog prirode korištenih sirovina i proizvedenih gotovih proizvoda, otpadna voda dobivena iz šećerane je biorazgradiva. Pomoćni materijali za pranje i dezinfekciju mogu predstavljati problem, ako nisu dovoljno razgradljivi na što treba obratiti pažnju kod izbora najpovoljnijeg sredstva. Koncentracija i količina organske tvari koja je prisutna u otpadnim vodama ovisi o odnosu proizvedene količine šećera i količine nastalih otpadnih voda (Tehničko-tehnološko rješenje usklađenja postojećih postrojenja tvrtke SLADORANA d.d. Županja, 2013).

Prosječni odnos KPK/BPK je oko 1,5 što govori o visokom stupnju biorazgradivosti prisutnih tvari. Osim organskih tvari, tehnološke otpadne vode šećerane opterećene su suspendiranim tvarima, a ovo se opterećenje značajno povećava u vrijeme kampanje prerade šećerne repe. Sadržaj amonijaka je oko 12 mg/L i nije problematičan za obradu. Fosfor (P) u otpadne vode šećerane dolazi iz korištenih sredstva za čišćenje i dezinfekciju. Koncentracije variraju, ali se uglavnom kreću u rasponu od 0,25 – 6 mg/L. Kao i kod dušika, sadržaj fosfora ovisi o količini vode i vrsti sredstva za pranje i dezinfekciju. Sadržaj teških metala u otpadnim vodama uglavnom je vrlo nizak (Tehničko-tehnološko rješenje usklađenja postojećih postrojenja tvrtke SLADORANA d.d. Županja, 2013).

Otpadna voda ne smije sadržavati organski vezane halogene koji potječu iz primjene klora ili spojeva koji oslobađaju klor, s izuzetkom klor-dioksida u ciklusu vode iz toplih bunara (Dalmacija, 2011).

U otpadnim vodama šećerana javljaju se i sekundarni produkti kao posljedica redukcije organske tvari. Ti produkti su plinovi aerobnog i anaerobnog podrijetla (metan, etan, ugljikov



dioksid, ugljikov monoksid, sumporov dioksid i drugi) koji su otopljeni u otpadnim vodama. Osim toga u otpadnim vodama šećerana javljaju se primjese pesticida i umjetnih gnojiva agrokemikalija. Što se tiče mikrobiološkog zagađenja, ono se očekuje ne samo u sanitarnim vodama, već i kao posljedica povoljnih uvjeta (topla voda, dosta organske tvari) za razvoj mikroorganizama (Đilas, 2014).

**Tablica 2** Kakvoća otpadne vode podrijetlom iz prerade šećerne repe (Glancer-Šoljan i sur., 2011)

SASTOJCI	KONCENTRACIJA (mg/L)
ukupna suha tvar	5 950 - 8 770
KPK-vrijednost	4 500 – 6 500
BPK <sub>5</sub> -vrijednost	3 000 – 5 000
ukupni dušik	70 - 98
ukupni fosfor	1 - 13
hlapljive kiseline	220 - 550
bjelančevine	210 - 350
suspendirane čestice	4 000 – 7 000
pH-vrijednost	6,8 – 8,5

#### 2.3.4. Tretman otpadnih voda industrije šećera

Zadatak pročišćavanja otpadnih voda šećerane je da ukloni zagađenje otpadne vode do te mjere da se obrađena otpadna voda može ispuštati u recipijent bez štetnih posljedica ili da se može ponovo upotrijebiti. Pročišćavanje otpadne vode se obično dijeli na prethodnu obradu, zatim primarno, sekundarno i tercijarno pročišćavanje te obradu i odlaganje muljeva koji nastaju tijekom pročišćavanja otpadnih voda. Tehnološki proces pročišćavanja otpadnih voda se može sastojati iz brojnih faza obrade, zavisno od karakteristika sirove otpadne vode i od zahtijevane kvalitete pročišćene otpadne vode, a za svaku od tih faza postoji po nekoliko opcija. Poznavajući u dovoljnoj mjeri količinu i stupanj zagađenosti otpadnih voda može se napraviti pravilan izbor faza pročišćavanja, opcija njihovog izvođenja i dobiti razmjerno jednostavno, a efikasno postrojenje za pročišćavanje otpadnih voda (Maravić, 2013).

Pod primarnim pročišćavanjem otpadnih voda se podrazumijeva uklanjanje suspendiranih tvari. Primarno pročišćavanje zasnovano je na fizičko-kemijskim metodama koje imaju za cilj

uklanjanje suspendiranih tvari pomoću različitih postupaka, fizičkih (gravitacijsko taloženje, flotacija, filtracija, ekstrakcija i adsorpcija) i kemijskih (koagulacija i flokulacija, oksidacija). U posljednjih nekoliko godina sve se više radi na pridruživanju mikrofiltracije, ultrafiltracije i nanofiltracije kao membranskih postupaka s filtracijskim djelovanjem.

Uklanjanje koloidno dispergiranog i otopljenog biološki razgradljivog organskog zagađenja je zadatak sekundarnog tj. biološkog pročišćavanja, koje se temelji na aktivnosti odgovarajuće mikroflore koja koristi biološki razgradljive organske tvari zagađenja kao svoj supstrat. Osnovna podjela sekundarnog pročišćavanja je na aerobne i anaerobne procese, koji se razlikuju u načinu korištenja kisika za biološku oksidaciju zagađenja. Aerobni procesi koriste kisik iz zraka, dok anaerobni procesi koriste kisik iz kemijskih spojeva kao što su nitrati i sulfati. Postoji veliki broj procesa sekundarnog pročišćavanja, pogotovo aerobnih, ali se u posljednje vrijeme sve više primjenjuju i anaerobni procesi, u prvom redu za pročišćavanje otpadnih voda industrije, naročito prehrambene i industrije pića (Maravić, 2013).

Ako se otpadne vode ispuštaju u vodotok ili se ponovno koriste u nekom dijelu procesa proizvodnje, neophodno je primijeniti tercijarnu obradu. Kada uvjeti proizvodnje zahtijevaju upotrebu vode čija kvaliteta odgovara vodi za piće, neophodna je primjena postupaka dezinfekcije i sterilizacije (Tehničko-tehnološko rješenje usklađenja postojećih postrojenja tvrtke SLADORANA d.d. Županja, 2013).

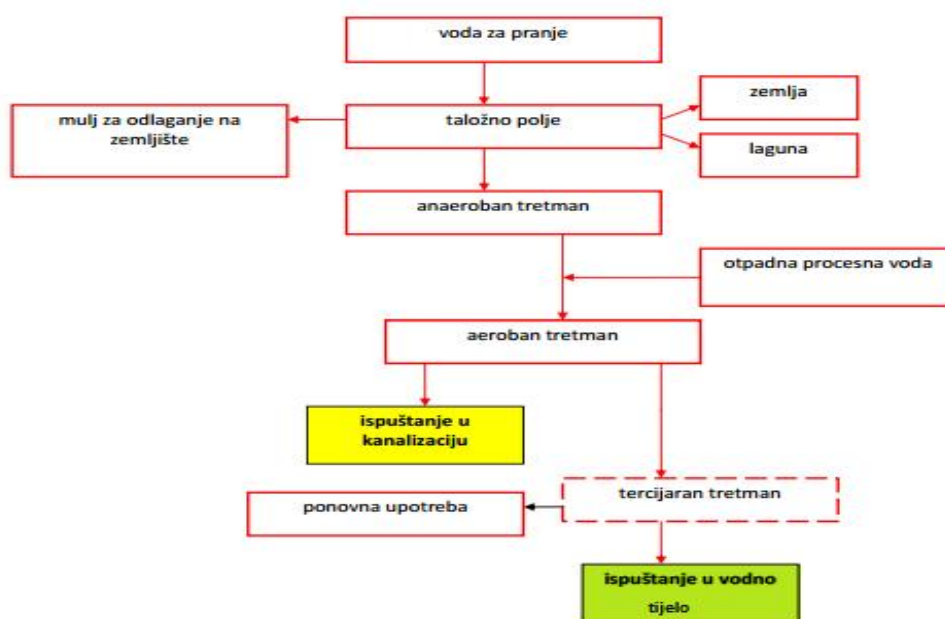
Biološki sustavi pročišćavanja također se uspješno upotrebljavaju u šećeranima. Za otpadne vode kod kojih je vrijednost koncentracije  $BPK_5$  veća od 1 000 mg  $O_2/L$ , što je slučaj sa otpadnom vodom industrije šećera, moguća je primjena anaerobnog procesa s naknadnom primjenom površinske aeracije, a za otpadne vode s malom količinom onečišćenja koristi se aerobni proces. Moguća je i primjena dvofaznog biološkog anaerobno/aerobnog procesa (Tehničko-tehnološko rješenje usklađenja postojećih postrojenja tvrtke SLADORANA d.d. Županja, 2013).

Iako proizvodnja šećera ima sezonski karakter, pojedini pogoni rade tijekom cijele godine. Kvaliteta i kvantiteta otpadnih voda koje nastaju tijekom sezone znatno se razlikuje od kvalitete i kvantitete otpadnih voda izvan sezone. Ovakav način proizvodnje utječe na izbor mogućih načina pročišćavanja.

Karakteristično je da otpadne vode tijekom sezone sadrže veću količinu onečišćenja u odnosu na otpadne vode izvan sezone i brojni su faktori koji utječu na izbor obrade u ovim uvjetima. Pri projektiranju postrojenja za obradu otpadnih voda potrebno je uzeti u obzir činjenicu da buduće postrojenje bude sposobno prihvatiti i pročititi svu količinu nastalih otpadnih voda. Pojedine otpadne vode mogu se podvrgnuti primarnoj obradi, ako se obrađuju pojedinačno i nakon toga odvede do centralnog uređaja za pročišćavanje. Otpadne vode relativno malog volumena za koje je karakteristična veća količina onečišćenja pročišćavaju se anaerobnim procesom.

Ako se otpadne vode nastale tijekom i izvan sezone pročišćavaju u jednom postrojenju, preporučljivo je da takvo postrojenje sadrži dva ili više reaktora koji rade paralelno, odnosno jedan reaktor radi izvan sezone, a oba za vrijeme sezone. Smatra se da je primjena aktivnog mulja s aeracijom čistim kisikom u toku sezone pogodna za obradu otpadnih voda. Moguće je da ovakvo postrojenje za period izvan sezone zahtijeva dodatak neophodnih hranjivih tvari (Tehničko-tehnološko rješenje usklađenja postojećih postrojenja tvrtke SLADORANA d.d. Županja, 2013).

Na **Slici 10** prikazan je procesni dijagram tretmana otpadnih voda koje nastaju pri proizvodnji šećera iz šećerne repe. Na principu razdvajanje tokova, tek nakon obrade vode za pranje, istu je moguće miješati s procesnom vodom (Dalmacija, 2011).



**Slika 10** Procesni dijagram pročišćavanja otpadnih voda industrije šećera (Dalmacija, 2011)

### 2.3.5. Mjesta potrošnje vode

Prerada šećerne repe se ubraja u industrijske grane koje troše značajne količine vode te je, prema tome i logična tendencija u industriji šećera da se maksimalno kontrolira potrošnja vode, naročito zbog toga što se pri upotrebi svježe vode na svim stanicama u tvornici pojavljuje gotovo ista količina otpadnih voda koje se u većini slučajeva ne mogu bez čišćenja puštati u rijeke te predstavljaju posebnu tehnološku problematiku (Đilas, 2014).

U proizvodnji šećera voda služi uglavnom za obaranje repe iz kamiona i vagona, pranje i vodni transport repe, islađivanje repnih rezanaca u difuzerima, ekstrakciju šećera, transport rezanaca i saturacijskog mulja, razrjeđivanje melase u proizvodnji alkohola, hlađenje u procesu alkoholnog vrenja, hlađenje u procesu destilacije alkohola, pripremu kotlovske vode (energetski odjel) i ispiranje ramova i filtera preša na postrojenju za filtraciju karbonatnog mulja (Tehničko-tehnološko rješenje usklađenja postojećih postrojenja tvrtke SLADORANA d.d. Županja, 2013.). Potrošnja svježe vode u nekoj tvornici zavisi od štednje i ponovnog korištenja vode, a pri proizvodnji šećera, procjenjuje se na otprilike 9 150 L/t sirove repe. Ukupna količina korištene vode uključujući i ponovnu korištenu vodu iznosi 20 900 L/t rezanaca. Najviše vode se troši za obaranje pare u evaporatorima, kao i za transport i pranje repe.

Mnogi od procesa ne zahtijevaju vodu velike čistoće što omogućuje recirkulaciju bez značajnijeg načina pročišćavanja. Količina i vrsta recirkuliranih i ponovno korištenih voda bitno utječe na količinu i karakter otpadnih voda. Štednju vode treba smatrati principom jer smanjenje potrošnje vode rezultira manjom količinom otpadne vode, manjom brigom oko njenog tretmana te manjom potrošnjom energije u pogonu. Također, manje se opterećuju pumpe što predstavlja i značajne uštede pri pročišćavanju (Benak i sur., 1978).

Kod pojedinih postupaka u tvornici šećera potrebno je koristiti samo svježju vodu, kao što je to slučaj s barometarskom kondenzacijom, hlađenjem strojeva i pranjem plina, dok na drugim mjestima se može upotrijebiti i topla voda. Ta okolnost omogućuje višestruku upotrebu iste vode što predstavlja osnovu za ekonomičnim upravljanjem vode u tvornici.

U šećeranimama se količina vode izražava u %-cima na repu. Ona se kreće u granici od 500% do 1200% na repu, što znači da se troši 5 do 12 puta više vode nego što iznosi količina prerađene repe (Đilas, 2014).

U suvremenim šećeranaama voda se troši na mjestima navedenim u **Tablici 3**.

**Tablica 3** Mjesta potrošnje vode u tehnologiji šećera (Đilas, 2014)

Faza	Potrošnja vode	Vrsta vode
Transport repe	500% na repu	Svježa
Pranje repe	150% na repu	Svježa
Difuzija	47 kg svježe vode na 100 kg repe	Svježa 47 kg S preše za rezance dolazi 45 kg, s rezancima 75 kg (svega 120 kg); odlazi 61 kg sa izluženim rezancima, 106 kg s difuzijskim sokom (svega 167 kg)
Voda za pranje i hlađenje CO <sub>2</sub>	8% na repu	Isključivo svježa
Gašenje kreča	9% na repu	Voda od ispiranja saturacijskog mulja, ali bolje je koristiti vodu koja ne sadrži šećer
Ispiranje mulja	8% na repu	Voda s barometaraske kondenzacije ili neki drugi kondenzat
Voda za izradu muljne suspenzije	25% na repu	Topla voda s barometarske kondenzacije
Voda za pranje filtracijskog platna	3% na repu	kondenzat
Voda za hlađenje šećerovina	Oko 27% na repu	-
Voda za barometarsku kondenzaciju para sa otparne stanice i vakuum aparata	472% na repu	-
Voda za barometarsku kondenzaciju para s vakuum filtra	181%	-
Voda za pripremu klere	4,3%	-
Voda za centrifuge	1,3%	-
Voda za vakuum pumpe s vodenim prstenom	34,2%	Isključivo svježa voda
Voda za napajanje parnih kotlova i hlađenje pare	54,3%	Kondenzat iz ogrjevnih komora prvog i drugog tijela otparne stanice
Voda za vakuum uređaje	0,4%	Kondenzat
Voda za hlađenje ulja za turbinu	20%	Meka svježa hladna voda

<b>Voda za hlađenje ostalih strojeva i uređaja</b>	15%	Meka svježa hladna voda
<b>Voda za kemijski laboratorij</b>	1,5%	Svježa voda
<b>Voda za higijenske potrebe</b>	6%	Svježa voda
<b>Voda za razne potrebe</b>	5%	Svježa voda
<b>Topla voda za razne potrebe</b>	4%	Kondenzati

Kombinacija plavljenja, pranja i tuširanja je proces s najvećom potrošnjom vodom u proizvodnji šećera i kreće se od 5 000 do 17 000 L/t repe, odnosno u prosjeku oko 11 000 L, što čini 50% ukupne potrebe šećerane za vodom. U nekim tvornicama voda s plavljenja recirkulira pri čemu se prije ponovne uporabe odvajaju nečistoće. Procesne vode potječu prije svega od ekstrakcije šećera, a za tu svrhu se koristi oko 920 L/t repe.

Otpadne vode iz industrije šećera se mogu kategorizirati ovisno o stupnju čistoće, odnosno količini nečistoća koje sadrže u četiri kategorije i to kako slijedi:

1. kategorija – vode s najmanje nečistoća u koje se ubrajaju kondenzati iz grijača sokova i ogrjevnih komora pojedinih tijela parne stanice i vakuum uređaja. Pod normalnim uvjetima rada one sadrže samo amonijak i nešto amonijevog karbonata i to u količini od 85 mg/L do 250 mg/L, a u slučaju kvara na ogrjevnom sistemu nekog uređaja mogu sadržavati i šećer. Kondenzati s najvišom temperaturom upotrebljavaju se za napajanje kotlova dok se ostatak skuplja u sabirnom rezervoaru tople vode i troši na raznim mjestima u tvornici. Kondenzati moraju proći kroz uređaj za deaeraciju jer sadrže otopljene plinove od kojih je naročito štetan kisik koji uzrokuje koroziju kotlovskih postrojenja.

2. kategorija - otpadne vode koje su korištene za hlađenje strojeva, za rad pumpi s vodenim prstenom i za barometarsku kondenzaciju. One imaju temperaturu od 30 do 40 °C, bistre su te sadrže amonijak od 34 mg/L do 100 mg/L. Sadrže i određenu količinu taloga koja iznosi oko 4 - 6 mg/L, ali se poslije hlađenja bez straha mogu ispuštati u riječne tokove. Ova voda se upotrebljava za plavljenje i pranje repe.

3. kategorija - otpadne vode od plavljenja i pranja repe, od pranja saturacijskog plina i filtracijskog platna i od muljne suspenzije. One sadrže mehaničke primjese koje se mogu odstraniti sedimentacijom u bazenima i organske tvari ekstrahirane iz oštećenih korjenova repe, koje u toku stajanja vode mogu previrati pod djelovanjem raznih vrsta

mikroorganizama. Vode ove kategorije mogu se puštati u riječne tokove poslije sedimentacije te kemijskog i biološkog pročišćavanja, a u slučaju da šećerana ima na raspolaganju manje količine čiste vode, vodu ove kategorije se može poslije pročišćavanja i kloriranja ponovno upotrijebiti za plavljenje repe, dok za pranje repe ipak treba upotrebljavati čistu i svježju vodu.

4. kategorija - otpadne vode koje sadrže najštetnije primjese, naročito za riječnu floru i faunu. U ovu kategoriju se ubrajaju otpadne vode s klasične difuzije, s preša za rezance i sa sanitarnih čvorova. Otpadne vode s difuzije predstavljaju problem u starim šećerana jer kod kontinuiranih uređaja nema difuzne otpadne vode, dok se voda s preša za rezance čisti i vraća na difuziju. Otpadne vode sa sanitarnih čvorova je zbog naročito velikog stupnja zagađenosti potrebno posebno pročišćavati u skladu s zakonskim propisima (Đilas, 2014).

**Tablica 4** Prosječne karakteristike otpadnih voda šećerane (Benak i sur.,1978)

Vrsta zagađenja	Količina otp.vode L/t rezanaca	BPK <sub>5</sub> mg/L	BPK <sub>5</sub> kg/t rez.	Suspendirane tvari mg/L	Suspendirane tvari kg/t rez.
Voda za plavljenje	10 842	210	2,25	800 – 4 300	8,5 - 41,5
<b>Procesne vode</b>					
Transport rezanaca	1 668	910	1,50	1 020	1,7
Prešanje rezanaca	751	1 700	1,30	420	0,3
Voda iz silosa	876	7 000	6,15	270	0,25
Saturacijski mulj	375	8 600	3,25	120 000	45
Kondenzat	8 340	40	0,35	100 - 700	0,05 - 0,35
<b>Ukupno</b>			14,80		55,75 - 94,05

### 2.3.6. Pokazatelji zagađenja

Istraživanja su pokazala da se otpadne vode industrije šećera mogu okarakterizirati sljedećim kemijskim, fizičkim i biološkim parametrima:

- biokemijska potrošnja kisika – BPK<sub>5</sub>,
- kemijska potrošnja kisika- KPK,
- pH,
- temperatura,
- alkalitet,
- ukupan dušik,
- ukupan fosfor,
- ukupne otopljene tvari,
- suspendirane čestice,
- broj koliformnih bakterija i
- broj fekalnih bakterija.

Biološka potrošnja kisika (BPK<sub>5</sub>) predstavlja količinu kisika koja je potrebna za biološku razgradnju organskih tvari u otpadnoj vodi na određenoj temperaturi i za određeno vrijeme. BPK<sub>5</sub> otpadne vode značajno ovisi o primijenjenoj tehnologiji i opsega recirkulacija, a vrijednosti BPK mogu značajno oscilirati u okviru jedne tvornice, ali istovremeno mogu biti i značajno različite ukoliko se uspoređuju BPK vrijednosti iz različitih tvornica, odnosno proizvodnih procesa. Njena vrijednost u otpadnoj vodi pri potpunoj recirkulaciji može biti čak i 7 000 mg O<sub>2</sub>/L.

Kemijska potrošnja kisika (KPK) je mjera koncentracije organskih tvari koje se mogu kemijski razgraditi. Njena vrijednost u recirkuliranoj vodi može postići vrijednost između 9 000 – 10 000 mg O<sub>2</sub>/L. Ispitivanja su pokazala da u nekim slučajevima postoji izvjesna korelacija između BPK<sub>5</sub> i KPK. U slučaju otpadnih voda šećerana KPK je oko 15% u odnosu na koncentraciju BPK<sub>5</sub>.



pH je veoma važan parametar pri vođenju tehnoloških procesa, a u šećerana ima posebno značajnu ulogu jer utječe na razvoj bakterijske flore kao i količinu nastalih plinova neugodnog mirisa u sustavu za plavljenje repe s recirkulacijom.

Temperatura je jedan od najutjecajnijih karakteristika otpadnih voda. Ona određuje prisutne bakterijske vrste, njihov aktivitet, razvoj i rast. Ona je primarni regulator prirodnih procesa. Nadalje ima veliki utjecaj na brzinu reakcije i na topljivost plinova. Topla voda u proizvodnji šećera uglavnom potječe iz kondenzatora uparivača i kristalizatora, a njena temperatura je približno 65 °C.

Alkalitet je pokazatelj koncentracije prisutnih bikarbonatnih, karbonatnih i hidroksilnih iona u otpadnoj vodi. Alkalitet otpadnih voda šećerane potječe od dodatka kreča u vodu za plavljenje i od amonijaka iz barometarske kondenzacije.

Dušik je obično produkt raspadanja organskih tvari. U otpadnoj vodi šećerana dušik je prisutan uglavnom u obliku amonijaka koji nastaje pri ukuhavanju. Pri oksidaciji dušik iz amonijaka prelazi u nitrate.

Fosfor u predmetnim otpadnim vodama potječe iz zemlje s repe i s barometarske kondenzacije. U kondenzatu fosfor potječe iz dodatnih sredstava za sprječavanje stvaranja kamenca i od kondenzirane pare.

Ukupne otopljene tvari u vodi čine soli kalcija, magnezija, natrija, kalija, željeza i ostalih elemenata. One su prisutne već u samoj svježoj vodi koja ulazi u tvornicu u količini koja zavisi od podrijetla vode. Koncentracija otopljenih soli može biti posebno visoka u vodi za plavljenje, a kod višestruke recirkulacije vode i može postići vrijednost između 9 000 – 11 000 mg/L.

Suspendirane tvari se sastoje od čestica organskih i anorganskih tvari. Ovaj parametar je posebno važan pri potpunoj recirkulaciji otpadnih voda jer efekt njihovog taloženja određuje mogućnost recirkulacije. Na temelju njihove koncentracije se određuje količina zemlje koja ulazi s repom i koju treba deponirati.

Bakteriološko zagađenje otpadnih voda šećerane može biti ljudskog ili životinjskog podrijetla. Ono dospijeva u otpadne vode iz izvorišta vode i preko zemlje s njive. Iz vode za plavljenje bakterije dospijevaju preko pranja i rezanja čak i u difuzer. Međutim, i pored toga

oni ne predstavljaju sanitarni problem u procesu. Visoka pH vrijednost vode za plavljenje i kontrola pH vrijednosti vode u proizvodnom procesu omogućava i kontrolu razmnožavanja bakterija, kao i visoke temperature u isparivačima koje uništavaju u vodi prisutne mikroorganizme. Bakteriološko stanje otpadnih voda u šećerana ne predstavlja značajan problem jer ga je moguće kontrolirati adekvatnim pročišćavanjem otpadnih voda (Benak i sur.,1978).

### **2.3.7. Mjere za smanjenje zagađenja i odlaganja otpadnih voda**

Kao što je već navedeno, otpadne vode šećerane su visoko opterećene s organskim i anorganskim primjesama. Zbog toga rješavanje njihovog odlaganja predstavlja težak zadatak, naručito zbog činjenice da je u relativno kratkom vremenu potrebno pročititi veliku količinu jako opterećene otpadne vode. Ovo predstavlja veliki teret za šećerane i negativno utječe na njihov poslovni uspjeh. Jednoznačan opis rješenja za odlaganje otpadnih voda šećerane je gotovo nemoguće dati s obzirom da ono varira od tvornice do tvornice.

Proces prerade šećerne repe započinje na njivi s vađenjem repe i već tu treba obratiti pažnju na smanjenje količine zagađenja. Primjenom odgovarajuće tehnike treba težiti da što manja količina mulja dođe do tvornice. Također, adekvatnim skladištenjem i smanjenjem vremena skladištenja smanjuje se zagađenje vode za plavljenje gdje zaostaje šećer koji se gubi prilikom truljenja repe uslijed dužeg skladištenja.

Za smanjenje organskog opterećenja otpadnih voda šećerana najčešće se koristi biološki proces razgradnje organskih tvari i to u podjednakoj mjeri aerobni i anaerobni.

U okviru mjera za smanjenje zagađenja u tehnologiji prerade šećerne repe treba spomenuti primjenu suhe tehnike istovara, recirkulaciju i ponovno korištenje procesnih voda uvođenjem kontinuiranih difuzora i suhog transporta saturacijskog mulja i rezanaca. Mehaničko pročišćavanje je veoma važna operacija u toku smanjenja zagađenja. Tu prije svega treba spomenuti izdvajanje grubih mehaničkih nečistoća primjenom odgovarajućih rešetki.

Također, kao što je već ranije navedeno, postoji i mogućnost ponovne upotrebe voda iz barometarske kondenzacije pri čemu je iste moguće koristiti za difuziju, plavljenje, za

razblaženje i ispiranje sita saturacijskog mulja, za pranje plinova te ostale namjene (Benak i sur., 1978).

## 2.4. ZAKONSKI PROPISI O ISPUŠTANJU OTPADNIH VODA

U pogledu provedbe zaštite voda u Hrvatskoj, temeljni dokumenti su Zakon o vodama (NN 153/09, 63/11, 130/11 i 56/13), Strategija upravljanja vodama (NN 91/08), Državni plan za zaštitu voda (NN 8/99) i Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14 i 27/15), koji na nacionalnoj razini uključuju aktivne i pasivne mjere u zaštiti voda od onečišćenja. Prema odredbama iz Državnog plana za zaštitu voda (NN 8/99) dozvoljava se ispuštanje pročišćenih otpadnih voda u površinske vodotoke (rijeke, potoci, melioracijski kanali) i mora. Potrebni stupanj pročišćavanja ovisi prvenstveno o propisanoj kategoriji prijemnika (vodotoka) u koji se ispuštaju pročišćene otpadne vode te o veličini uređaja za pročišćavanje. Kategorizacija vodotoka u Hrvatskoj definirana je Uredbom o klasifikaciji voda (NN 77/98). Klasifikacija voda određuje se na temelju graničnih vrijednosti pojedinih tvari i drugih svojstava (pokazatelja) dopuštenih za određenu vrstu vode.

Potrebno je voditi računa o tehnološkim otpadnim vodama, ako se na obuhvatnom području promatranog sustava nalaze i privredni subjekti (industrija). Tehnološke otpadne vode također su obuhvaćene Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14 i 27/15). Prema tome, za sve koji iz proizvodnih procesa ispuštaju tehnološke otpadne vode postoji zakonska obveza za njihovim adekvatnim zbrinjavanjem, odnosno potrebnim stupnjem pročišćavanja prije konačnog ispuštanja u sustav javne odvodnje ili drugi prijemnik. Prema odredbama Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14 i 27/15) u **Tablici 5** su za pojedine pokazatelje kakvoće voda prikazane njihove granične vrijednosti, odnosno dozvoljene koncentracije opasnih i drugih tvari u tehnološkim otpadnim vodama koje se ispuštaju u površinske vode ili u sustav javne odvodnje.

**Tablica 5** Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari za tehnološke otpadne vode (NN 80/13, 43/14 i 27/15)

POKAZATELJI	IZRAŽEN KAO	JEDINICA	POVRŠINSKE VODE	SUSTAV JAVNE ODVODNJE
Temperatura		°C	30	40
pH vrijednost			6,5 - 9	6,5 - 9
Suspendirane tvari		mg/l	20	-
Taložive tvari		ml/l h	0,5	10
BPK <sub>5</sub>	O <sub>2</sub>	mg/l	20	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika
KPK	O <sub>2</sub>	mg/l	125	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika
Ukupna ulja i masti		mg/l	20	100
Ukupni dušik	N	mg/l	15	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika
Ukupni fosfor	P	mg/l	1,5	sukladno članku 5. ovoga Pravilnika

Granične vrijednosti pokazatelja odnosno dozvoljene koncentracije u tehnološkim otpadnim vodama, koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje, posebno se određuju za BPK<sub>5</sub>, KPK, ukupni fosfor i ukupni dušik. Isti se ne ograničavaju u **Tablici 5** za ispuštanje u sustav javne odvodnje ako sustav prikupljanja i odvodnje otpadnih voda ima uređaj za pročišćavanje na kojem se može postići stupanj pročišćavanja u skladu s Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14 i 27/15) prije ispuštanja pročišćenih otpadnih voda u prijemnik. Vrijednosti maksimalno dozvoljenih koncentracija za prethodno navedene parametre određuju se aktom pravne osobe koja upravlja sustavom javne odvodnje. Temeljem takvog akta pravna osoba koja upravlja sustavom javne odvodnje donosi korisniku sustava javne odvodnje rješenje o dozvoljenim koncentracijama na mjestu ispusta. U slučaju da takvo rješenje nije doneseno, za ispuštanje u sustav javne odvodnje primjenjivat će se sljedeće granične vrijednosti za pokazatelje: BPK<sub>5</sub>=250 mg O<sub>2</sub>/L, a KPK=700 mg O<sub>2</sub>/L.

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je ispitati učinkovitost mikrofiltracije pri pročišćavanju otpadne vode šećerane „TE-TO Senta“, Republika Srbija. Prije mikrofiltracije uzorak je potrebno profiltrirati kroz filtracijsku tkaninu da bi se uklonile krupnije nečistoće. Tijekom cijelog procesa filtracije koji traje 90 minuta potrebno je bilježiti vrijeme na svakih 10 mL permeata na osnovu kojeg je potrebno izračunati fluks permeata. Učinkovitost primjene mikrofiltracije pri pročišćavanju otpadnih voda šećerane ispitana je u ovisnosti o vrijednosti primijenjenog transmembranskog tlaka te protoka suspenzije, a učinkovitost je praćena određivanjem vrijednosti parametara –pokazatelja kakvoće otpadne vode i to: kemijske potrošnje kisika (KPK), suspendiranih tvari, mutnoće, pH vrijednost te vodljivosti polaznih uzoraka, permeata i retentata.

### 3.2. MATERIJALI I METODE

#### 3.2.1. Metode ispitivanja otpadne vode industrije šećera

Osnovne karakteristike otpadne vode industrije šećera se određuju u skladu s metodama koje propisuju međunarodni standardi za otpadne vode.

##### **3.2.1.1. Kemijska potrošnja kisika (KPK)**

Postupak određivanja KPK se temelji na principu oksidacije organskih tvari u uzorku s kalijevim bikromatom u sumporno-kiselom mediju uz srebrov sulfat kao katalizator. Nakon završetka procesa oksidacije količina utrošenog bikromata se određuje titrimetrijski po metodi HRN ISO 6060:2003.

##### **3.2.1.2. Suspendirane tvari**

Suspendirane tvari određuju se filtriranjem uzorka kroz membranu veličine pora od 0,45 µm te sušenjem ostatka na filteru na 103 - 105 °C do konstantne mase.

##### **3.2.1.3. Određivanje i mjerenje pH vrijednosti**

pH vrijednost se određuje metodom direktne potenciometrije odnosno mjerenjem elektromotorne sile u članku koji sadrži indikatorsku elektrodu (elektroda koja reagira na vodikove ione, staklena elektroda), koja se stavlja u ispitivani uzorak, i referentnu elektrodu.

Elektromotorna sila mjeri se pH-metrom, odnosno voltmetrom visokog otpora podešenim na pH vrijednost koji je prikazan na **Slici 11**.



**Slika 11** pH-metar

#### **3.2.1.4. Određivanje vodljivosti**

Ova metoda obuhvaća mjerenje vodljivosti vode i njezine recipročne vrijednosti – električnog otpora. Vodljivost je recipročna vrijednost otpora u omima, mjerena između dviju suprotnih strana kocke jednoga kubičnog centimetra vodene otopine pri određenoj temperaturi. Standardna temperatura za određivanje elektrovodljivosti je 25°C. Vodljivost uzorka se određuje na konduktometru (WTW multiparametarski instrument) koji je prikazan na **Slici 12**.



**Slika 12** Uređaj za određivanje vodljivosti (konduktometar)

#### **3.2.1.5. Mutnoća**

Mutnoća se određuje na uređaju Turb 550 IR prikazan na **Slici 12**. Opseg mjerenja uređaja je od 0,01- 1 000 NTU. Mjerenja se obavljaju automatski.



Slika 13 Turbudimetar Turb 550 IR

### 3.2.2. Metode ispitivanja permeata i retentata pri mikrofiltraciji

Uzorci permeata i retentata su ispitivani u laboratorijima na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu. U uzorcima permeata i retentata je određivana kemijska potrošnja kisika, suspendirane tvari, pH vrijednost, vodljivost i mutnoća na isti način i pri jednakim uvjetima kako se navodi u poglavlju 3.2.1.

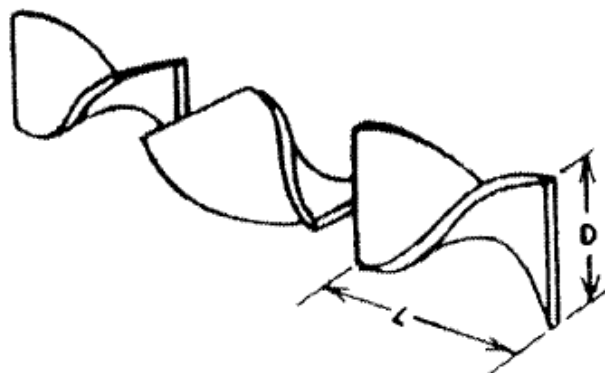
### 3.2.3. Mikrofiltracija

Mikrofiltracija uzorka otpadne vode industrije šećera provodila se na jednokanalnoj keramičkoj membrani s otvorom (promjerom) pora od 200 nm te uz primjenu Kenics statičkog mješača smještenog unutar membranske cijevi. U **Tablici 6** su prikazane karakteristike korištene keramičke membrane.

Tablica 6 Karakteristike keramičke membrane

<b>MEMBRANA</b>	200
Veličina pora [nm]	
<b>Proizvođač</b>	GEA, Njemačka
<b>Vrsta materijala (nosač, aktivni sloj)</b>	Aluminijev silikat, titanijev oksid
<b>Površina [m<sup>2</sup>]</b>	$5,5 \times 10^{-3}$
<b>Dužina [mm]</b>	250
<b>Vanjski promjer [mm]</b>	10
<b>Unutrašnji promjer [mm]</b>	7
<b>Broj kanala</b>	1





**Slika 14** Kenics statički mješač (Krstić i sur., 2001)

#### **3.2.3.1. Uvjeti eksperimentalnog rada**

Uzorci otpadne vode prikupljeni su u tvornici šećera „Te-TO Senta“ te čuvani u bocama na temperaturi  $-4^{\circ}\text{C}$  do upotrebe. Prije samog procesa mikrofiltracije uzorak je homogeniziran i profiltriran preko filtracijske tkanine kako bi se uklonile veće nečistoće koje bi mogle ometati proces mikrofiltracije. Početni volumen otpadne vode za mikrofiltraciju iznosio je oko 3 L, što je optimalno za laboratorijske uvjete te da se ispuni cijevni sustav aparature i omogućiti nesmetan rad pumpe. Eksperimenti su se odvijali po definiranim vrijednostima nezavisno promjenjivih veličina (radno promjenjivih), a to su:

- transmembranski tlak,
- protok

i određivanjem zavisno promjenjivih i to:

- fluksa permeata,
- mutnoće,
- kemijske potrošnje kisika,
- suspendiranih tvari,
- vodljivosti i
- pH vrijednosti.

Vrijednosti nezavisno promjenjivih odnosno radno promjenjivih veličina primijenjenih u eksperimentima pri korištenju jednokanalne membrane su navedene u **Tablici 7**.

**Tablica 7** Vrijednosti nezavisno promjenjivih veličina

TMP [bar]	1 / 2 / 3
Q [L/h]	50 / 100 / 150

TMP – transmembranski tlak [bar],

Q – protok [L/h],

Transmembranski tlak se određuje mjerenjem nadtlaka na ulazu i izlazu iz modula pomoću manometra. Transmembranski tlak se izračunava prema sljedećoj jednadžbi :

$$TMP = \frac{p_{ul} + p_{iz}}{2} \quad (9)$$

gdje je:

TMP – transmembranski tlak [bar],

$p_{ul}$  – Nadtlak na ulazu u modul [bar],

$p_{iz}$  – Nadtlak pri izlazu iz modula [bar]

Tijekom eksperimenata je mjeren i protok pomoću rotametra. Protok se podešava na početku procesa i održava do samog kraja filtracije.

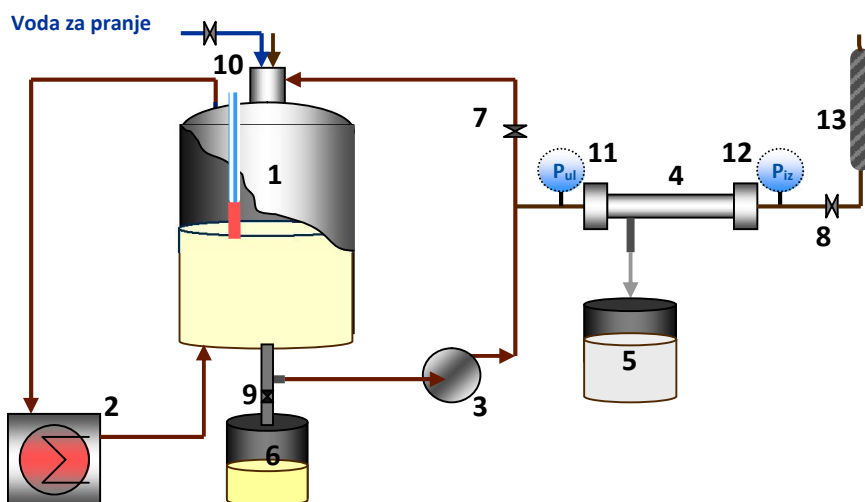
Zavisno promjenjiva veličina koja se prati tijekom cijelog procesa filtracije koji traje 90 minuta je fluks permeata s obzirom na to da je on mjerilo brzine odvijanja mikrofiltracije. Fluks permeata se izračunava pomoću aktivne površine membrane i dobivenog volumena permeata od početka mikrofiltracije do određenog vremena. U ovom eksperimentalnom radu bilježi se vrijeme na svakih 10 mL permeata tako da se i fluks računa na svakih 10 mL permeata pomoću jednadžbe (1) prikazane u poglavlju 2.2.2.

Promjenu fluksa permeata tijekom eksperimenata je moguće izraziti u funkciji vremena ili u funkciji stupnja koncentriranja. Eksperimenti se odvijaju podešavanjem vrijednosti nezavisno promjenjivih (radno promjenjivih) veličina, a određivanjem zavisno promjenjivih.

### 3.2.3.2. Aparatura za mikrofiltraciju i ultrafiltraciju

Aparatura koja se koristila u ovom radu za mikrofiltraciju i ultrafiltraciju je projektirana na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu. Shema laboratorijskog postrojenja za mikrofiltraciju i ultrafiltraciju je prikazana na **Slici 15**, a fotografija na **Slici 16**.

Način rada aparature za mikrofiltraciju i ultrafiltraciju je sljedeći: Napojna otopina, odnosno otpadna voda se iz spremnika (1) prenosi cirkulacijskom pumpom (3) na površinu membrane u modulu (4). Temperatura napojne otopine se održava hlađenjem pomoću hladnjaka (2), a kontrolira termometrom (10) koji je ugrađen u rezervoar. Protjecanje napojne otopine kroz modul je tangencijalno. Permeat se kontinuirano izvodi iz modula u prihvatnu posudu (5). Retentat struji preko rotametra (13), čime se prati protok, vraća u spremnik. Protok se mijenja regulacijskim ventilom (7) koji se nalazi na sporednom vodu. Tlak se regulira ventilom (8), a njegova vrijednost prije i poslije membrane se prati pomoću manometara (11, 12). Na kraju filtracije otvaranjem ventila (9) retentat se ispušta u posudu (6). Snaga pumpe kod mikrofiltracijskog i ultrafiltracijskog postrojenja je 0,25 kW. Glavni dio aparature predstavlja modul od inoxa koji je u obliku cijevi specijalno konstruirane za smještanje jednokanalne keramičke membrane.



**Slika 15** Shema laboratorijske aparature za mikrofiltraciju i ultrafiltraciju

(1 – spremnik, 2 – termostat, 3 – pumpa, 4 – modul s membranom, 5 – posuda za permeat, 6 – posuda za retentat, 7 – ventil za reguliranje protoka i tlaka, 8 – ventil za reguliranje protoka i tlaka, 9 – ventil za ispuštanje retentata, 10 – termometar, 11 – manometar, 12 – manometar, 13 – rotametar)



**Slika 16** Fotografija laboratorijske aparature za mikrofiltraciju i ultrafiltraciju

#### 3.2.4. Čišćenje membrane

Nakon svakog eksperimenta proveden je postupak čišćenja membrana u cilju postizanja vrijednosti fluksa destilirane vode jednakoj prije eksperimenta tj. kada je membrana bila čista. Budući da otpadna voda industrije šećera sadrži u sebi najvećim dijelom organske tvari važno je naći pogodno sredstvo za što učinkovitije čišćenje membrane kao i cijelog sustava. Za tu svrhu koristio se industrijski detergent "ULTRASIL" te otopina kloridne kiseline. Program pranja cijelog sustava i membrane sastojao se od sljedećih koraka:

- ispiranje cijelog sustava vodom (10 minuta),
- ispiranje 5%-tnom otopinom "ULTRASIL-a" (s recirkulacijom) pri transmembranskom tlaku od 3 bara (30 minuta),
- ispiranje destiliranom vodom (5 minuta),
- provjera protoka destilirane vode,
- stavljanje membrane u otopinu kloridne kiseline preko noći i čišćenje membrane
- provjera protoka destilirane vode.

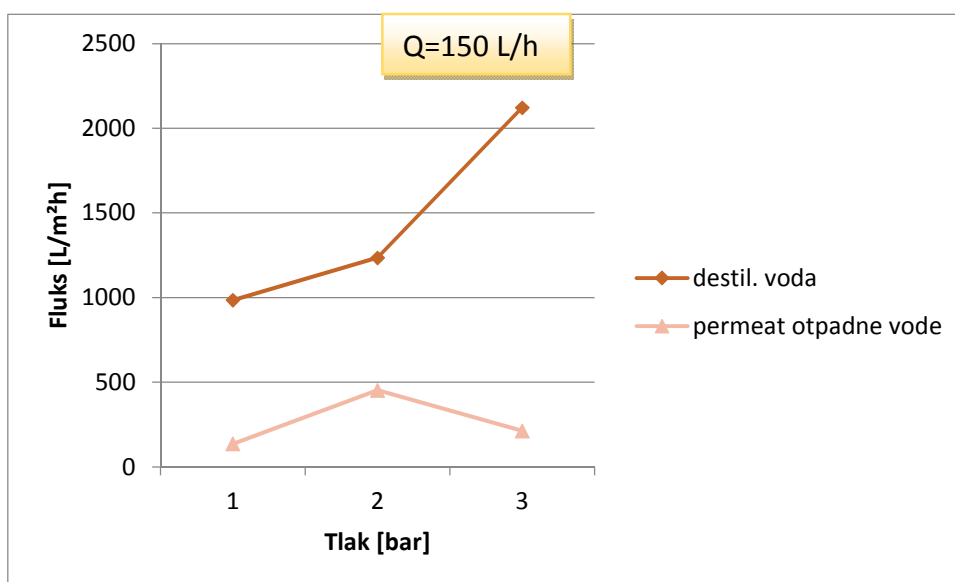
U slučaju da fluks destilirane vode ne zadovoljava, postupak se ponavlja dok se ne postigne vrijednost fluksa destilirane vode prije eksperimenta s odstupanjem od 5%.

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

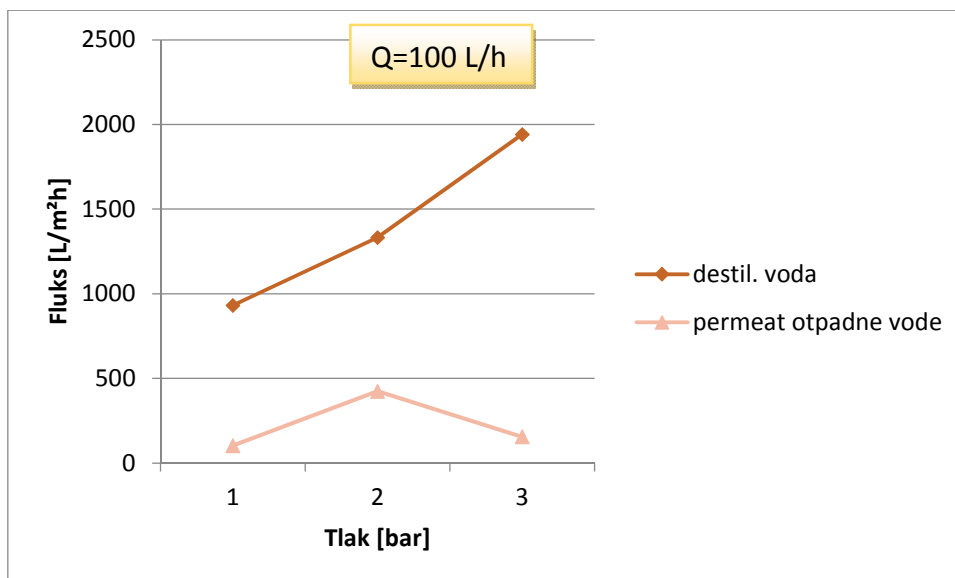
#### 4.1. Vrijednosti fluksa destilirane vode i permeata otpadne vode šećerane

Na samom početku, prije ispitivanja uvjeta mikrofiltracije otpadne vode, potrebno je odrediti ovisnost fluksa destilirane vode o transmembranskom tlaku radi mogućnosti uspoređivanja rezultata fluksa permeata otpadne vode. Fluks permeata destilirane vode se koristi kao referentna vrijednost jer se podrazumijeva da je destilirana voda otapalo u otpadnoj vodi (Šereš i sur., 2015).

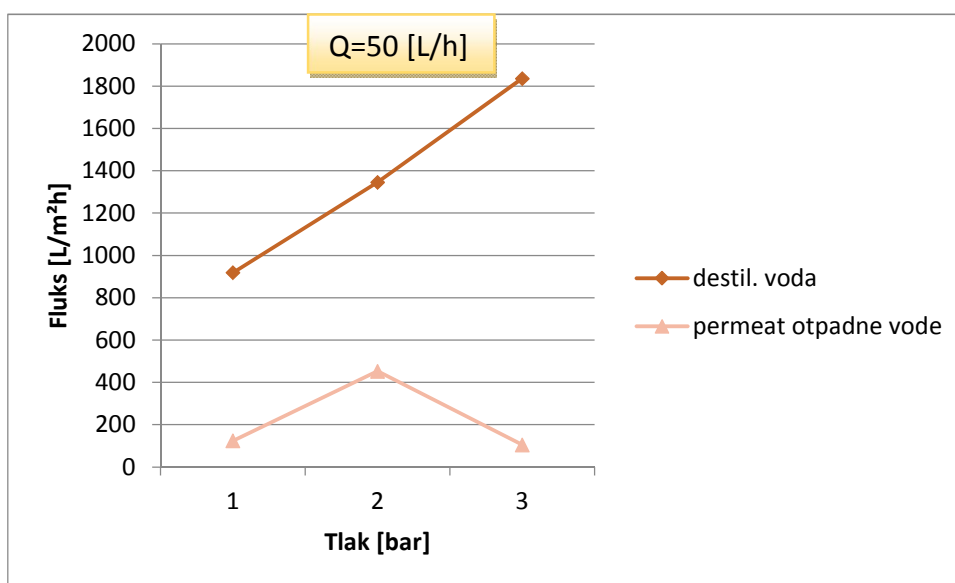
Na **Slikama 17, 18 i 19** prikazani su rezultati ovisnosti fluksa destilirane vode i permeata otpadne vode o transmembranskom tlaku tijekom mikrofiltracije s membranom veličine pora 200 nm i statičkim mješačem na različitim vrijednostima protoka (150 L/h, 100 L/h, 50 L/h).



**Slika 17** Ovisnost fluksa destilirane vode i permeata otpadne vode o transmembranskom tlaku pri protoku od 150 L/h



**Slika 18** Ovisnost fluksa destilirane vode i permeata otpadne vode o transmembranskom tlaku pri protoku od 100 L/h



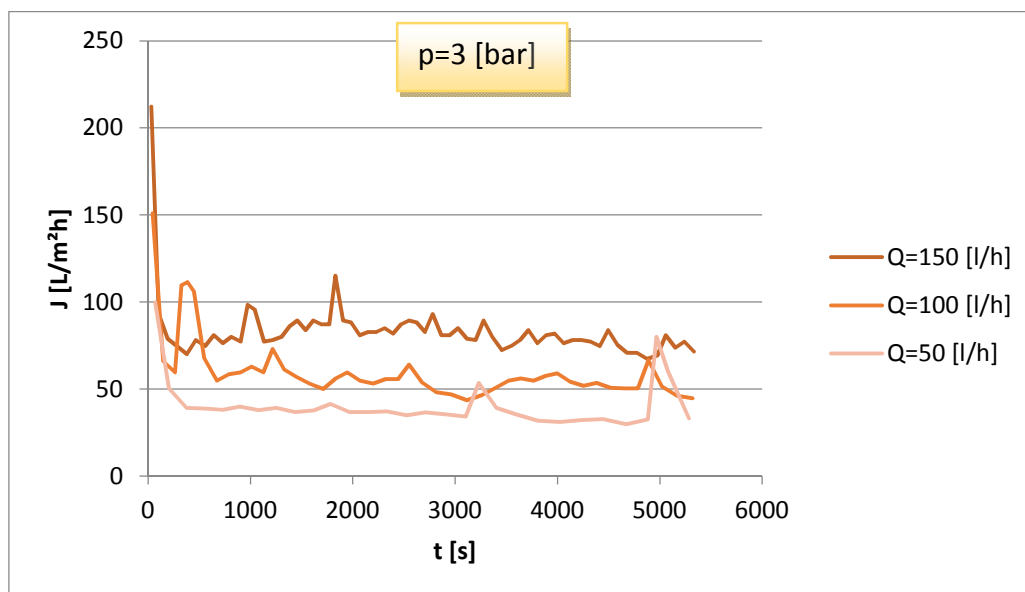
**Slika 19** Ovisnost fluksa destilirane vode i permeata otpadne vode o transmembranskom tlaku pri protoku od 50 L/h

Linearan porast fluksa destilirane vode s povećanjem tlaka ukazuje na to da je membrana čista i da ne postoji nikakav dodatni otpor pri protjecanju te je prisutan samo otpor membrane. Kao što se može vidjeti na **Slici 19** pri protoku od 50 L/h dobiva se najlinearnija vrijednost fluksa destilirane vode. Također se uočava da je fluks destilirane vode pri tlaku od

1 bar oko 8 puta veći, na 2 bara oko 3 puta, a na tlaku od 3 bara čak oko 18 puta veći od fluksa permeata otpadne vode. To ukazuje na dodatni otpor pri protjecanju kroz pore membrane pri mikrofiltraciji otpadne vode. Ovaj dodatni otpor je posljedica začepljenja membrane zbog pojedinih čestica prisutnih u otpadnoj vodi koje formiraju sloj na površini membrane ili se utiskuju u pore membrane i tako smanjuju protjecanje kroz pore membrane (Maravić, 2013; Šereš i sur., 2015).

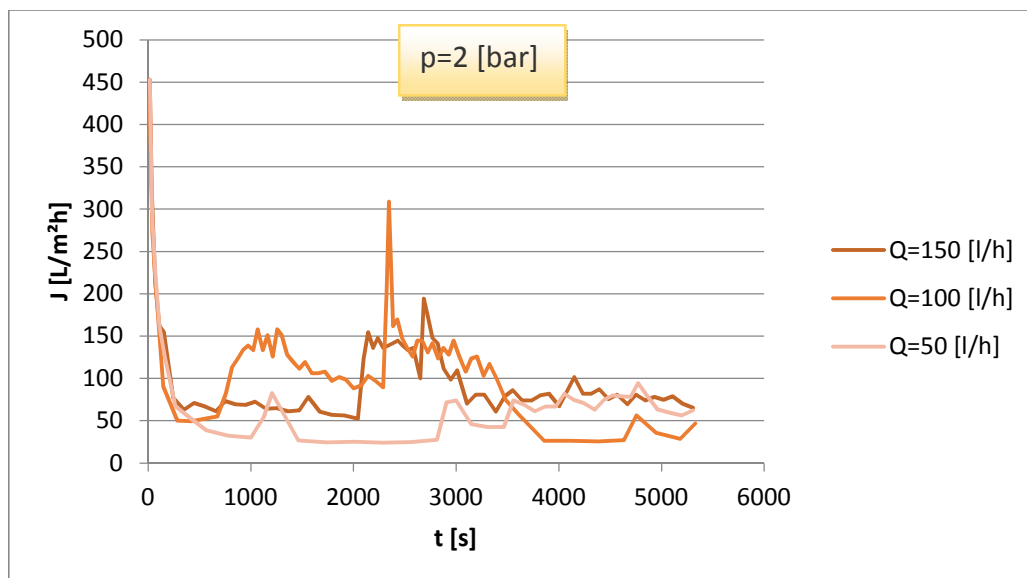
#### 4.2. Vrijednosti fluksa permeata otpadne vode šećerane tijekom mikrofiltracije

U ovom eksperimentalnom radu suspenzija je koncentrirana tijekom 90 minuta. Vrijeme se bilježilo na svakih 10 mL permeata tako da se i fluks računao na svakih 10 mL permeata. Na **Slikama 20, 21 i 22** prikazana je ovisnost fluksa permeata o vremenu pri različitim vrijednostima protoka i konstantnom tlaku.

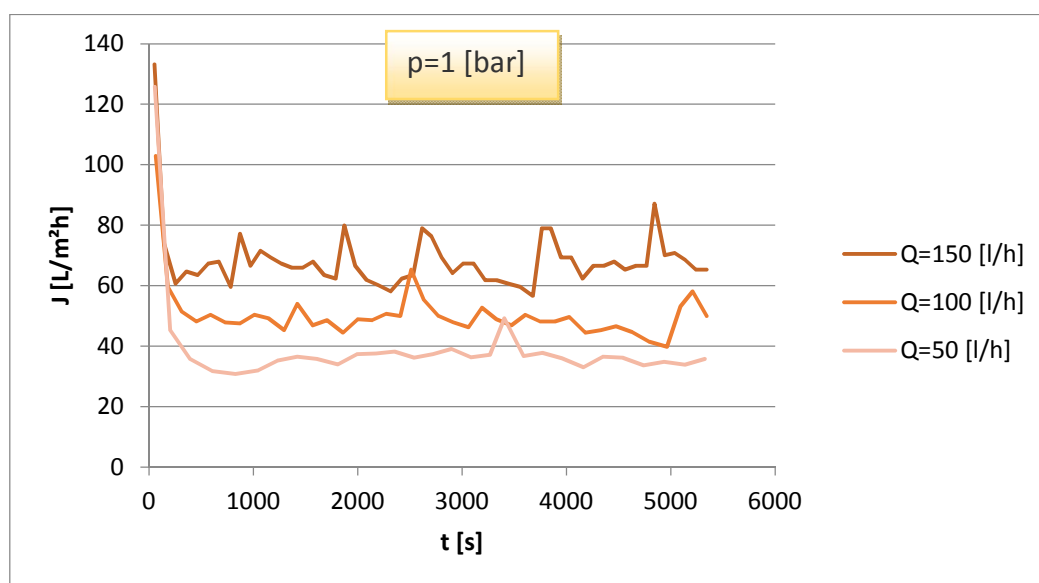


**Slika 20** Ovisnost fluksa permeata o vremenu pri različitim vrijednostima protoka i tlaku od 3 bara





**Slika 21** Ovisnost fluksa permeta o vremenu pri različitim vrijednostima protoka na tlaku od 2 bara



**Slika 22** Ovisnost fluksa permeta o vremenu pri različitim vrijednostima protoka na tlaku od 1 bar

Na temelju dobivenih rezultata može se uočiti da se s povećanjem protoka povećavaju i vrijednosti fluksa permeata. Pri srednjem tlaku, odnosno tlaku od 2 bara, i najvišim vrijednostima protoka se postignute najviše vrijednosti fluksa permeata.

Na višim vrijednostima protoka s povećanjem transmembranskog tlaka, fluks permeata je u početku bio visok te naglo pao već u prvim minutama filtracije. Pretpostavlja se da je razlog

tome taloženje čestica na površini membrane. Zbog povećane adsorpcije te prijanjanja čestica i otopljenih tvari na površini membrane dolazi do značajnog smanjenja promjera pora membrane i do smanjenja fluksa permeata (Šereš i sur., 2015).

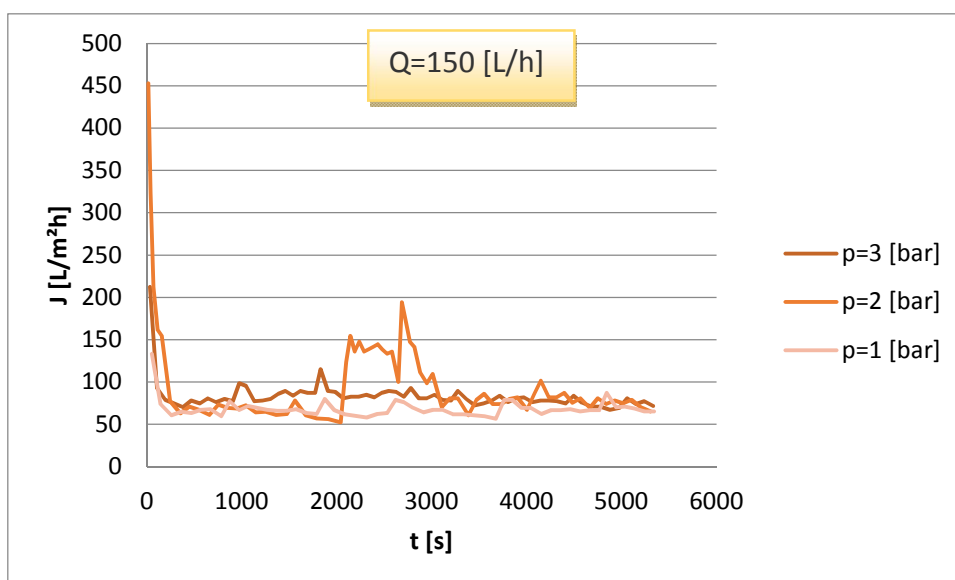
Na čestice djeluju dvije sile i to sila otpora protjecanju koja uzrokuje taloženje na površini i vučna sila koja sprečava taloženje, a uvjetovana je kretanjem fluida. Nakon taloženja, između samih čestica moguće je djelovanje i privlačne Van der Waals-ove sile (Zhong i sur., 2007).

Nakon početnog pada vrijednosti, fluks permeata se održava konstantnim do kraja procesa s manjim oscilacijama. To poboljšanje fluksa permeata je posljedica pozitivnog učinka statičkog mješača koji eliminira pojavu koncentracije polarizacije odnosno pojavu sloja čestica koji se normalno stvara na površini membrane (Šereš i sur., 2015).

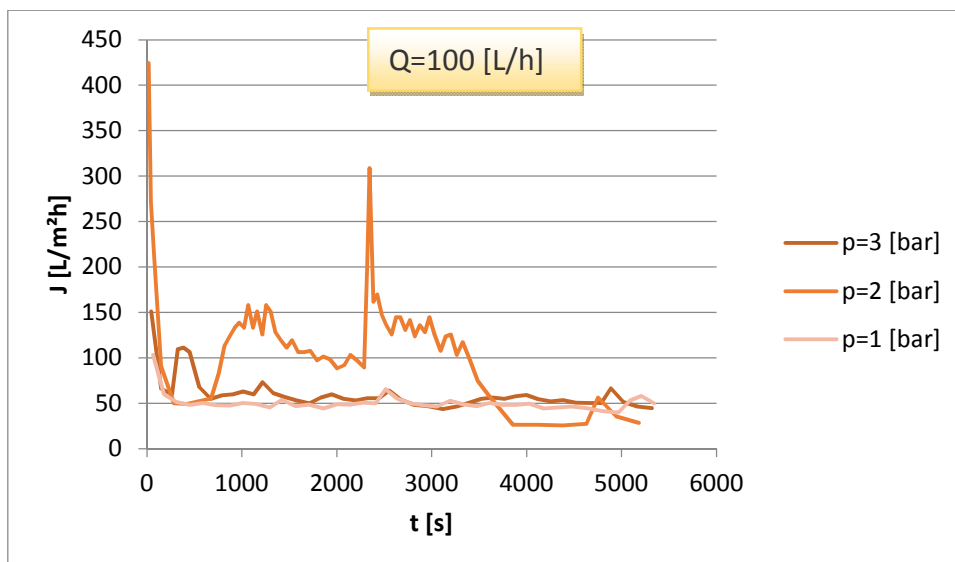
Poznato je da s porastom transmembranskog tlaka fluks permeata raste, ali do određene granice, jer u isto vrijeme dolazi do porasta debljine filtracijske pogače i smanjenja poroznosti što izaziva smanjenje fluksa (Lee i Clark, 1998).

Na većim vrijednostima protoka suspenzije s povećanjem transmembranskog tlaka fluks permeata u početku raste, da bi na kraju dostigao stacionarnu vrijednost (Maravić, 2013).

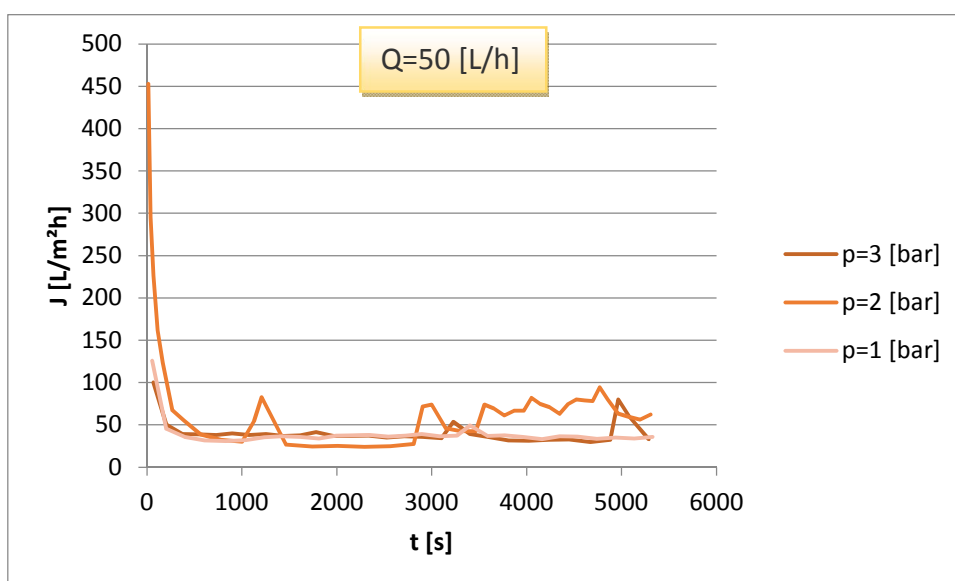
Na **Slikama 23, 24 i 25** prikazana je ovisnost fluksa permeata o vremenu na različitim vrijednostima tlaka pri konstantnom protoku.



**Slika 23** Ovisnost fluksa permeata o vremenu na različitim vrijednostima tlaka pri protoku od 150 L/h



**Slika 24** Ovisnost fluksa permeta o vremenu na različitim vrijednostima tlaka pri protoku od 100 L/h



**Slika 25** Ovisnost fluksa permeta o vremenu na različitim vrijednostima tlaka pri protoku od 50 L/h

Povećanjem protoka suspenzije smanjuje se debljina pogače uslijed intenzivnijeg odnošenja čestica s površine (veće tangencijalne brzine) i povećava se poroznost, pa je utjecaj transmembranskog tlaka izraženiji i s njegovim porastom dolazi do značajnog povećanja

fluksa permeata u odnosu na manje protoke. **Slika 24** prikazuje kombinaciju visokog transmembranskog tlaka i protoka suspenzije pri čemu su postignuta najveće vrijednosti fluksa koje iznose više od  $450 \text{ L/m}^2\text{h}^1$ .

Na kraju mikrofiltracije poroznost membrane je znatno smanjena i dalje povećavanje tlaka neće imati značajan utjecaj na povećanje vrijednosti fluksa, dok se povećanjem protoka suspenzije smanjuje se debljina pogače te se povećava njena poroznost, a samim time i fluks (Maravić, 2013).

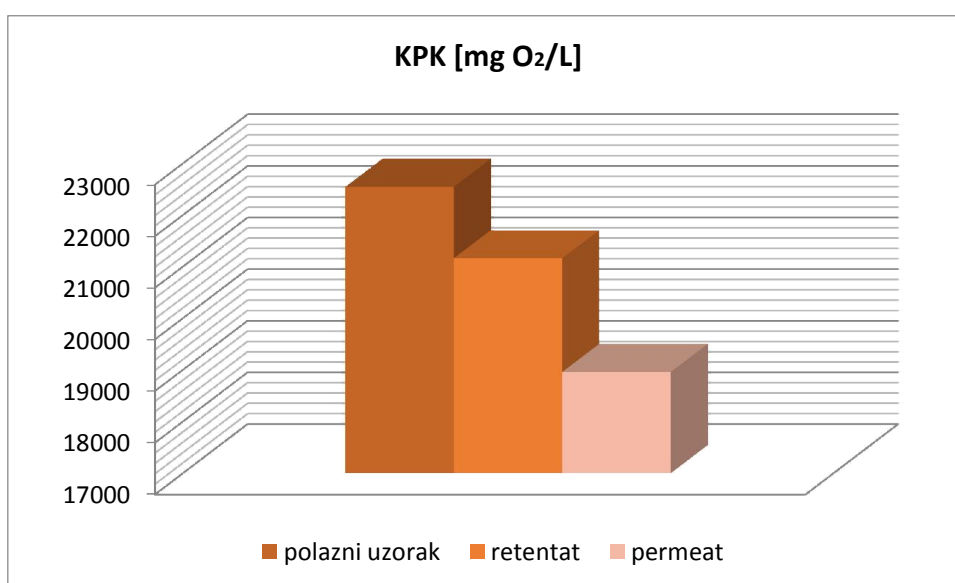
Najznačajniji utjecaj na vrijednost fluksa permeata je interakcija između protoka i transmembranskog tlaka. Osim ove interakcije, jedini značajni linearni učinak koji utječe na fluks permeata je protok. Protok ima najveći utjecaj na fluks permeata tijekom izvedenog eksperimenta. Prethodno obrađene otpadne vode iz industrije šećera imaju nisku gustoću i nisku viskoznosti što osigurava dobru propusnost kroz pore membrane. Stoga, povećanje tlaka uz fiksnu vrijednost protoka suspenzije ne utječe značajno na fluks permeata. To može biti objašnjeno kao rezultat stvorenog kolača na površini membrane s niskim postotkom kompresije, stoga TMP nije mogao doprinijeti indikativnom povećanju vrijednosti fluksa permeata (Šereš i sur., 2015).

S druge strane, povećanje brzine protoka pri konstantnom tlaku ima pozitivni efekt na fluks permeata. Povećani protok dovodi do sporijeg formiranja kolača zbog veće brzine strujanja. Veća brzina protoka osigurava konstantno uklanjanje čestica s gornjih slojeva kolača što rezultira smanjenim stvaranjem kolača. Najviše vrijednosti fluksa postignute su pri srednjem tlaku i najvišim vrijednostima protoka (Šereš i sur., 2015).

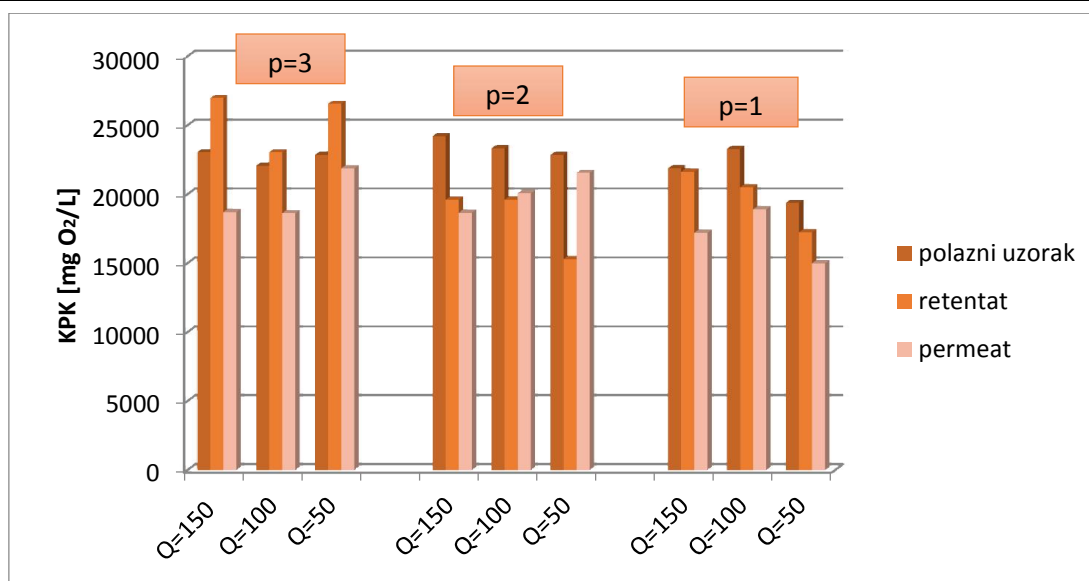
### 4.3. Vrijednosti KPK, mutnoće, suspendiranih tvari i vodljivosti u polaznom uzorku, retentatu i permeatu

#### 4.3.1. KPK

Na **Slikama 26** i **27** prikazan je pozitivan učinak mikrofiltracije pri 20°C s upotrebom membrane veličine pora od 200 nm na smanjenje KPK vrijednosti. Vrijednost KPK određena je polaznom uzorku (otpadnoj vodi) te u permeatu i retentatu, a dobivene vrijednosti prikazane su na **Slici 26**.



**Slika 26** Srednje vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK) polaznih uzoraka otpadnih voda prije mikrofiltracije i permeata i retentata nakon mikrofiltracije



**Slika 27** Vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK) polaznih uzoraka otpadnih voda prije mikrofiltracije te permeata i retentata nakon mikrofiltracije pri određenim tlakovima i protocima

Promjena transmembranskog tlaka imala je umjereno značajan utjecaj na KPK. Zadržavanje otopljenih organskih i anorganskih tvari povećava se s povećanjem tlaka. Umjereno značajan utjecaj transmembranskog tlaka na vrijednost KPK izražava se kroz formiranje kompaktnijeg sloja na površini membrane, koji osigurava uklanjanje malih i srednjih organskih molekula. Isto tako, slab ali pozitivni utjecaj na KPK je zabilježen povećanjem brzine protoka napojne otopine što se može vidjeti na **Slici 27**. Najveće smanjenje KPK vrijednosti se postiglo pri srednjem tlaku i najvišoj vrijednosti protoka ( $p=2$  bara,  $Q=150$  L/h), dok se najmanje smanjenje postiglo pri protoku od 50 L/h bez obzira na primijenjeni tlak.

KPK vrijednost je u izravnoj korelaciji sa sadržajem organskih tvari koje uglavnom čine polisaharida, proteina, koloidnih čestica i humusnih tvari. Prema tome, količina zadržanih čestica na membrani izravno utječe na KPK vrijednost. Mikrofiltracija otpadne vode šećerane kroz membranu s veličinom pora od 200 nm osigurava relativno slabo smanjenje KPK vrijednosti, na osnovu čega se može pretpostaviti da su većina molekula u otpadnoj vodi šećerane srednje i manje organske molekule.

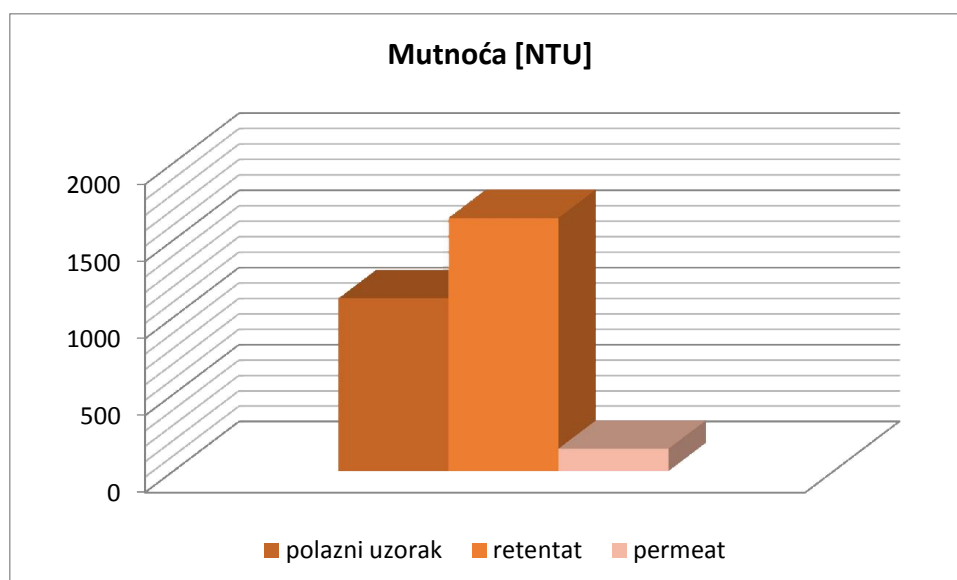
Najznačajniji utjecaj na vrijednost KPK imala temperatura otpadne vode. Pretpostavlja se da povećana temperatura otpadnih voda poboljšava stvaranje agregata organskih tvari i kemijskih reakcija između komponenata što rezultira u česticama veće molekulske mase,

koje je lakše za ukloniti iz otpadne vode koristeći membrane s ovim promjerom pora. Ovaj pozitivni učinak je vidljiv pri usporedbi KPK vrijednosti nakon mikrofiltracije na 20 °C (ispod 20%) i na 60°C (iznad 75%) (Šereš i sur., 2015).

#### 4.3.2. MUTNOĆA

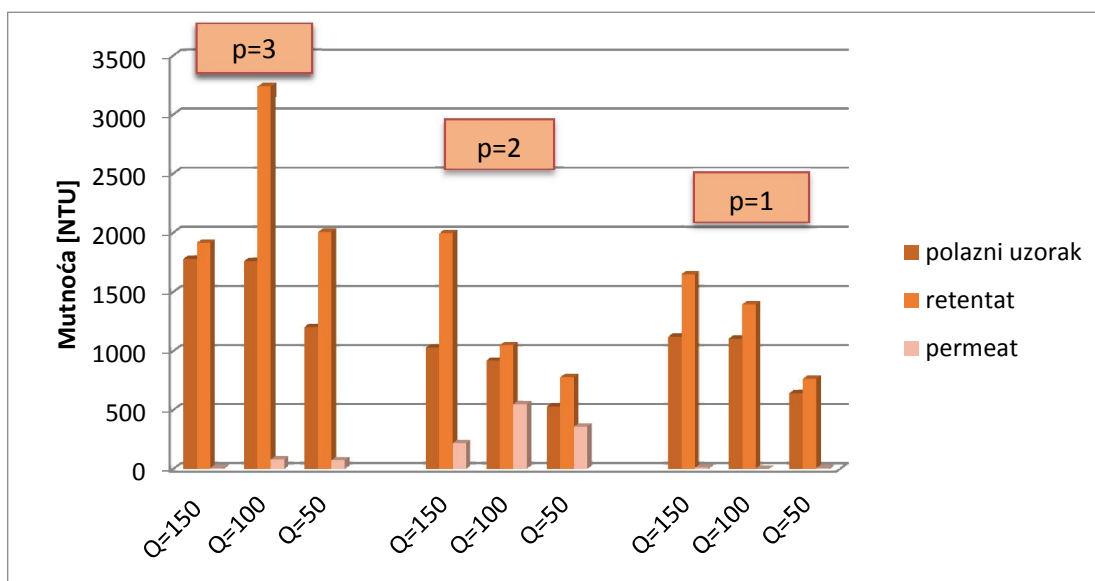
Smanjenje vrijednosti mutnoće kao i vrijednosti suspendiranih čestica te vodljivosti ne zavisi mnogo od primijenjenim uvjetima mikrofiltracije (transmembranski tlak, protok) već od same veličine pora membrane koja se koristi. Tijekom eksperimentalnog dijela ovog rada korištena je membrana s veličinom pora od 200 nm pri čemu je postignuto zadovoljavajuće smanjenje vrijednosti suspendiranih tvari, mutnoće i vodljivosti.

Rezultati uklanjanja mutnoće mikrofiltracijom prikazani su na **Slikama 28 i 29** gdje je uočljivo da je postignuto smanjenje mutnoće u rasponu od 50 do 99%. Na **Slici 29** jasno se uočava da je najniže uklanjanje mutnoće ostvareno pri srednje primijenjenom transmembranskom tlaku (2 bara) gdje su ostvarene najviše vrijednosti fluksa permeata. Navedeni rezultati su posljedica učinka statičkog mješača unutar membranske cijevi koji sprječava stvaranje kolača (taloga) na površini membrane. Kolač predstavlja dodatni porozni filter koji smanjuje promjer pora membrane i poboljšava učinak mikrofiltracije (Šereš i sur., 2015).



**Slika 28** Srednje vrijednosti mutnoće polaznih uzoraka otpadnih voda prije mikrofiltracije i permeata i retentata nakon mikrofiltracije

Na **Slici 28** se uočava da se mutnoća u permeatu u odnosu na otpadnu vodu prije mikrofiltracije smanjila prosječno za 80%, odnosno sa 1122 NTU na 146 NTU.



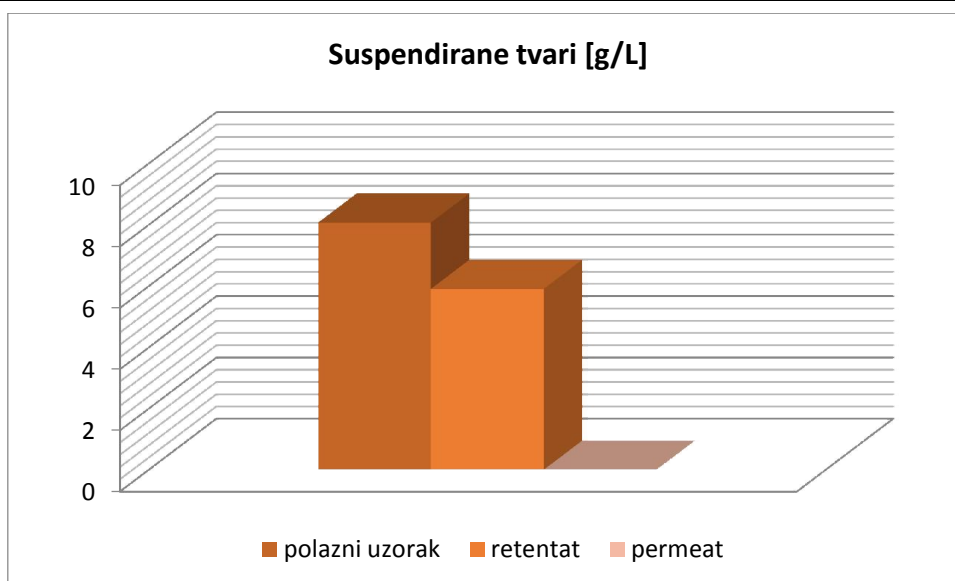
**Slika 29** Vrijednosti mutnoće polaznih uzoraka otpadnih voda prije mikrofiltracije te permeata i retentata nakon mikrofiltracije pri određenim tlakovima i protocima

Na **Slici 29** prikazana je ovisnost mutnoće permeata i retentata o tlaku i protoku gdje se uočava da su najniže vrijednosti mutnoće permeata postignute pri protoku od 150 L/h bez obzira na primijenjeni tlak. Također uočavamo da su najniže vrijednosti mutnoće retentata postignute pri protoku od 50 L/h. Najviša izmjerena vrijednost mutnoće retentata iznosila je 3240 NTU, a najniža vrijednost mutnoće permeata čak 3,5 NTU što predstavlja smanjenje mutnoće za 99% u odnosu na polazni uzorak.

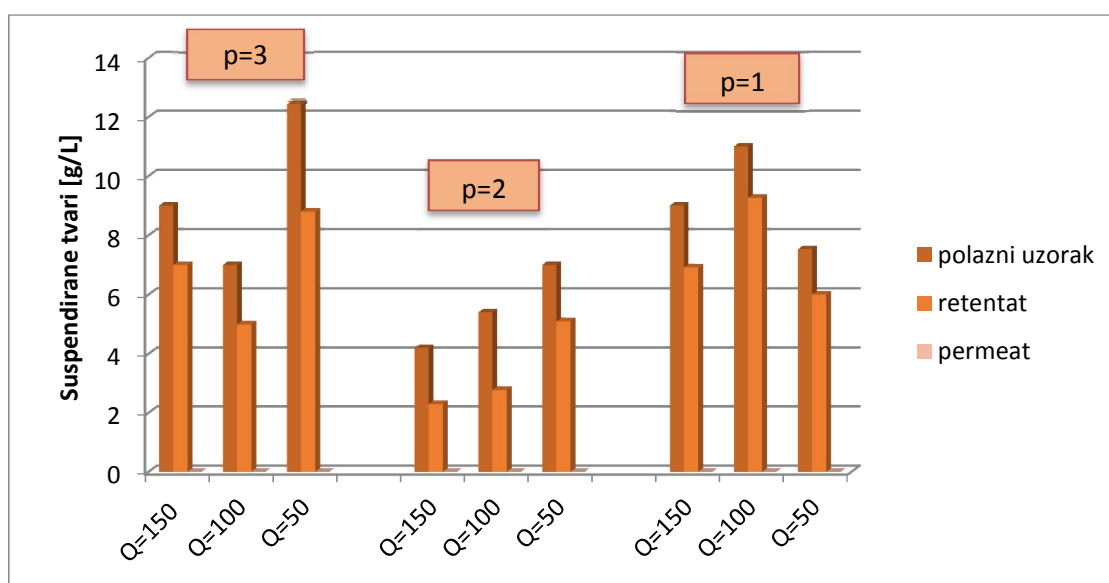
#### 4.3.3. SUSPENDIRANE TVARI

Vrijednosti suspendiranih tvari izmjerenih prije i nakon mikrofiltracije prikazane su na **Slikama 30** i **31**. Ukupna količina suspendiranih tvari se uklonila pomoću keramičkih membrana s veličinom pora 200 nm. Budući da u permeatu nema suspendiranih tvari može se očekivati da će se ukupan iznos suspendirane tvari iz otpadne vode nalaziti u retentatu. Međutim, određena količina čestica iz otpadne vode stvara kolač (talog) na površini membrane i dovodi do začepljenja membrane.





**Slika 30** Srednje vrijednosti suspendiranih tvari polaznih uzoraka otpadnih voda prije mikrofiltracije i permeata i retentata nakon mikrofiltracije



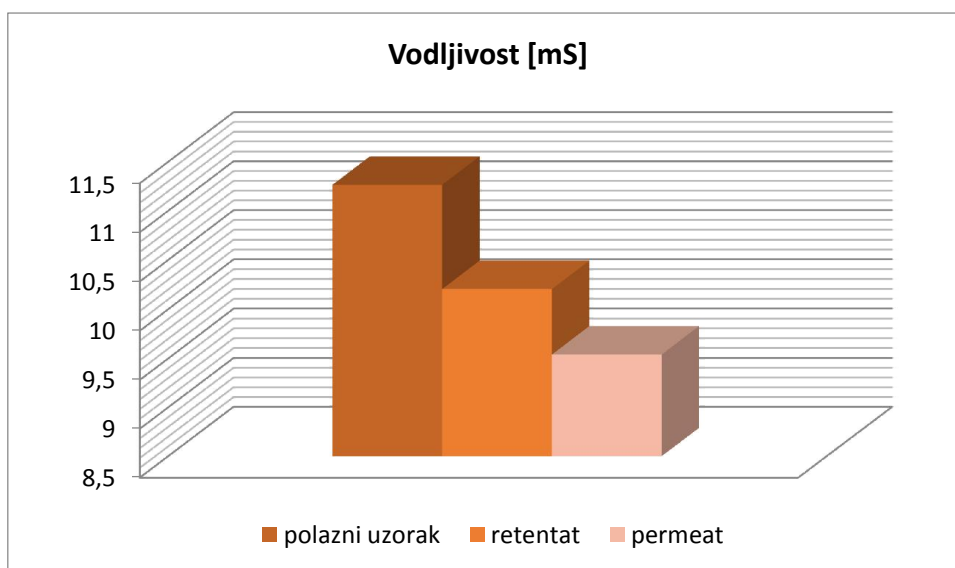
**Slika 31** Vrijednosti suspendiranih tvari polaznih uzoraka otpadnih voda prije mikrofiltracije te permeata i retentata nakon mikrofiltracije pri određenim tlakovima i protocima

Na **Slici 31** prikazana je ovisnost suspendiranih tvari o primijenjenom tlaku i protoku pri čemu se uočava da je pri svim vrijednostima protoka i tlaka smanjenje suspendiranih čestica u retentatu u odnosu na osnovni uzorak oko 20%, dok je u permeatu 100%.

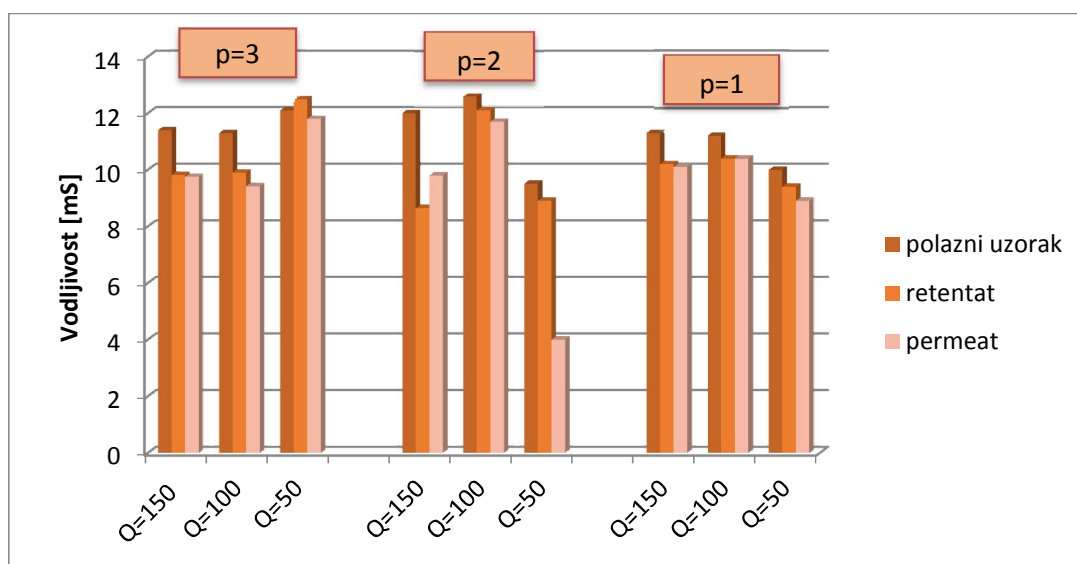
#### 4.3.4. VODLJIVOST

Na **Slici 32** prikazane su prosječne vrijednosti vodljivosti prije mikrofiltracije korištenih uzoraka otpadnih voda te nakon mikrofiltracije u retentatu i permeatu pri čemu se uočava da se vodljivost permeata, u odnosu na otpadnu vodu smanjila za 20%.

Najveće smanjenje vodljivosti postignuto je pri tlaku od 2 bara pri svim vrijednostima protoka.



**Slika 32** Srednje vrijednosti vodljivosti polaznih uzoraka otpadnih voda prije mikrofiltracije i permeata i retentata nakon mikrofiltracije



**Slika 33** Vrijednosti vodljivosti polaznih uzoraka otpadnih voda prije mikrofiltracije te permeata i retentata nakon mikrofiltracije pri određenim tlakovima i protocima

## **5. ZAKLJUČCI**

Zadatak ovog rada bio je ispitati učinkovitost mikrofiltracije pri pročišćavanju otpadne vode šećerane pri čemu su korišteni realni uzorci otadnih voda tvornice šećera „TE-TO Senta“, Republika Srbija. Učinkovitost mikrofiltracije ispitana je u ovisnosti o vrijednosti primijenjenog transmembranskog tlaka te fluksa permeata. Učinkovitost mikrofiltracije pri pročišćavanju otpadnih voda šećerane određena je na temelju zabilježenih vrijednosti KPK, suspendiranih tvari, mutnoće, pH vrijednost i vodljivosti početnih uzoraka, odnosno uzoraka otpadnih voda te permeata i retentata. Na temelju dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Fluks permeata otpadne vode je 3 do 18 puta manji od fluksa destilirane vode, ovisno o primijenjenom tlaku, što je posljedica stvaranja otpora tijekom mikrofiltracije otpadne vode, tj. do stvaranja dodatnog filtracijskog sloja na površini membrane od čestica prisutnih u otpadnoj vodi.
- Protok ima najveći utjecaj na fluks permeata tijekom izvedenog eksperimenta. Povećanjem protoka suspenzije smanjuje se debljina pogače i povećava se poroznost te je utjecaj transmembranskog tlaka izraženiji i s njegovim porastom dolazi do značajnog povećanja fluksa permeata u odnosu na manje protoke.
- Najviše vrijednosti fluksa permeata postignute su pri srednjem tlaku i najvišim vrijednostima protoka.
- Na kraju mikrofiltracije poroznost membrane je znatno smanjena i daljnje povećavanje tlaka nije značajnije utjecalo na povećanje vrijednosti fluksa.
- Smanjenje vrijednosti KPK, suspendiranih tvari, vodljivosti i mutnoće ne zavisi mnogo od primijenjenih uvjeta mikrofiltracije (transmembranski tlak, protok) već od same veličine pora membrane koja se koristi.
- Primjenom membrane s veličinom pora od 200 nm, vrijednost KPK se smanjila za prosječno 20% (sa 22548 mg O<sub>2</sub>/l na 18960 mg O<sub>2</sub>/l). Najveće smanjenje KPK vrijednosti se postiglo pri srednjem tlaku i najvišoj vrijednosti protoka.
- Suspendirane tvari u permeatu su u potpunosti odstranjene.
- Mutnoća permeata u odnosu na otpadnu vodu prije mikrofiltracije je smanjena u rasponu od 50 do 99%. Najniže uklanjanje mutnoće ostvareno je na srednjem transmembranskom tlaku (2 bara) gdje su ostvarene najviše vrijednosti fluksa permeata.

- Vodljivost u permeatu je smanjena za 20 % u odnosu na otpadnu vodu. Najveće smanjenje vodljivosti postiglo se pri tlaku od 2 bara na svim vrijednostima protoka.

## **6. LITERATURA**

- Benak J, Cinkler R, Bačko M: Otpadne vode fabrike šećera i njihovo pročišćavanje. U *Otpadne vode prehrambene i fermentacione industrije*. Savez hemičara i tehnologa Srbije, Beograd, 1978.
- Briški F: *Zaštita okoliša (interna skripta)*. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014/2015.
- Dalmacija B: *Granične vrednosti emisije za vode*. Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2011.  
<http://www.kgcci.co.rs/pdf/Granicne%20vrednosti%20emisije%20za%20vode.pdf>  
[23.8.2015.]
- Dalmacija M: *GVE za vode iz sektora prehrambene industrije*. Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2011.  
<http://www.cecra.dh.pmf.uns.ac.rs/pdfww2011/Milena%20GVE%20prehrabena%20i%20industrija.pdf> [28.8.2015.]
- Đilas D: Mikrofiltracija otpadne vode industrije šećera. *Diplomski rad*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2014.
- European Commision: Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector, 2014.  
[http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/CWW\\_Final\\_Draft\\_07\\_2014.pdf](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/CWW_Final_Draft_07_2014.pdf)  
[12.7.2015.]
- European Commision: Reference Document on Best Available Techniques in the Food, Drink and Milk Industries, 2006.  
[http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/fdm\\_bref\\_0806.pdf](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/fdm_bref_0806.pdf) [12.7.2015.]
- Glancer-Šoljan M, Dragičević T. L, Šoljan V, Ban S: *Biološka obrada otpadnih voda*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2001.
- Gulić I: *Kondicioniranje vode*. HSGI, Zagreb, 2003.

- Habuda-Stanić M, Kalajdžić B, Nujić M: *Tehnologija vode i obrada otpadnih voda (interna skripta)*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2014.
- Knežić I, Baras J, Blagojević N, Mitrović M: *Obrada otpadnih voda, I deo, Mehanički i fizičko-hemijski postupci*. Savez hemičara i tehnologa Srbije, Beograd, 1980.
- Kuleš M, Habuda-Stanić M: *Kondicioniranje vode (interna skripta)*. Građevinski fakultet, Osijek, 2009.
- Lee Y, Clark MM: Modeling of flux decline during crossflow ultrafiltration of colloidal suspensions. *Journal of Membrane Science* 149: 181-202, 1998.
- Maljah D: Primena statičkog mešača u mikrofiltraciji pekarskog kvasca. *Diplomski rad*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2009.
- Maravić N: Mikrofiltracija otpadne vode industrije ulja. *Diplomski rad*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2013.
- Mijatović I, Matošić M: *Tehnologija vode (interna skripta)*. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2007.
- MPS, Ministarstvo poljoprivrede RH: *Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda*. Narodne novine 80/13, 2013.
- Pozderović A: Membranski procesi. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2013.
- Šereš Z, Maravić N, Takači A, Nikolic I, Šoronja-Simović D, Jokić A, Hodur C: Treatment of vegetable oil refinery wastewater using alumina ceramic membrane: optimization using response surface methodology. *Journal of Cleaner Production* xxx:1-6, 2015.
- Šereš Z, Dokić Lj, Maravić N, Šoronja-Simović D, Hodur C, Nikolić I, Pajin B: Microfiltration of the Sugar Refinery Wastewater Using Ceramic Membrane with Kenics Static Mixer. *International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering* Vol:9, No:9: 975-978, 2015.



- Šereš Z: Separacija nesaharoznih jedinjenja iz međufaznih produkata kristalizacije šećera. *Doktorska disertacija*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2008.
- Šubarić D, Babić J, Ačkar Đ: *Proizvodnja šećera*. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2011.
- Tedeschi S: *Zaštita voda*. HDGI, Zagreb, 1997.
- TEHNIČKO-TEHNOLOŠKO RJEŠENJE usklađenja postojećih postrojenja tvrtke SLADORANA d.d. Županja. APO d.o.o, Zagreb, 2013. [http://www.mzoip.hr/doc/tehnicko-tehnolosko\\_rjesenje\\_116.pdf](http://www.mzoip.hr/doc/tehnicko-tehnolosko_rjesenje_116.pdf) [26.9.2015.]
- Tušar B: Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode s zakonskom regulativom. Croatia knjiga, Zagreb, 2004.
- Tušar B: *Pročišćavanje otpadnih voda*. Kigen d.o.o, Zagreb, 2009.
- Zhong Z, Xing W, Liu X, Jin W, Xu N: Fouling and regeneration of ceramic membranes used in recovering titanium silicalite-1 catalysts. *Journal of Membrane Science* 301: 67-75, 2007.